

炭酸ジルコニウムアンモニウムの EXAFS 解析(IV) EXAFS Analysis of Ammonium Zirconium Carbonate(IV)

高崎 史進^{a,b}, 小川 信明^b, 廣瀬 慶計^a, 関 隼人^a
Fumiyuki Takasaki^{a,b}, Nobuaki Ogawa^b, Yoshikazu Hirose^a, Hayato Seki^a

^a 第一稀元素化学工業(株), ^b 秋田大学工学資源学部
^a Daiichi Kigenso Kagaku Kogyo. Co. Ltd.,
^b Faculty of Engineering and Resource Science, Akita University.

トリエタノールアミン及びグルコン酸を添加した単量体化学種を主成分とする炭酸 Zr アンモニウム水溶液を架橋剤として使用したポリビニルアルコール(PVA)フィルム中の Zr の EXAFS 解析を行った。これらキレート剤の添加量に伴い PVA フィルム中の Zr-Zr 配位数が減少することがわかった。Zr-Zr 配位数の減少は炭酸 Zr アンモニウムと PVA の架橋反応と競合して起こる Zr 化学種同士の重合反応が抑制されることによるものと考えられ、炭酸 Zr アンモニウムの架橋性能との相関が示唆された。

キーワード： ポリビニルアルコールの架橋、炭酸ジルコニウムアンモニウム、EXAFS

背景と研究目的：

Zr 塩の水溶液は PVA 等水溶性高分子化合物の架橋剤として製紙、塗料及び金属表面処理等に利用されている。低環境負荷を重視する昨今の趨勢から、生態に対し低毒性な Zr 塩架橋剤の潜在ニーズは大きい、利用拡大には架橋性能の向上が必要である。Zr 塩溶液中の Zr 化学種の溶存構造は溶液の成分組成に依存して多様に変化し、その溶存構造が架橋性能を決める主要因であると考えられる。我々は架橋性能の向上を目標として、Zr 塩水溶液の溶存構造を研究している。過去の塩化 Zr の研究では、溶存構造と架橋性能の相関について初めて明らかにした[1]。一方、炭酸 Zr アンモニウム溶液においては、2010B1961 及び 13C-NMR の実験から、特定の成分組成の水溶液において単量体化学種(推定化学式 $[\text{Zr}(\text{CO}_3)_4]^{4+}$)が生成し、それが PVA の架橋性能に優れることを見出した[2]。この優れた架橋性能の原因は重合体よりも PVA との反応サイトが多いという単量体の構造的要因によるものと推察した。さらに、この単量体化学種をトリエタノールアミン(TEA)及びグルコン酸で修飾することにより架橋性能が向上することがわかった。2011B1826 の実験では、これらのキレート剤を添加した単量体化学種の溶液において、架橋性能発揮の必要条件と考えられる単量体構造が維持されていることを確認した[3]。

本課題では、架橋反応へのキレート剤の作用メカニズムを解明するため、炭酸 Zr アンモニウム溶液に対するキレート剤の添加量と、その溶液を架橋剤として用いた PVA フィルム中の Zr 化学種の構造及び架橋性能との関係を調べた。また、PVA フィルム作製時の温度及び湿度が架橋度へ与える影響についても検討した。

実験：

炭酸ジルコニウム $(\text{Zr}(\text{OH})_a(\text{CO}_3)_b \cdot n\text{H}_2\text{O}, a \approx 3.2, b \approx 0.4, n \approx 6.9)$ 、第一稀元素化学工業)642g、イオン交換水 450g および炭酸水素アンモニウム(キシダ化学、特級)810g の混合スラリーを 75°C、20 分間保持し、炭酸 Zr アンモニウム水溶液を得た。その溶液を約 5°C で 1 週間保持して炭酸 Zr アンモニウムの結晶[4]を析出させた後、結晶を母液から分離した。その結晶をイオン交換水に溶解し、炭酸水素アンモニウムおよびキレート試薬(グルコン酸：SAJ、一級及びトリエタノールアミン(TEA)：SAJ、特級)を添加して、 $[\text{Zr}] = 0.1\text{M}(\text{mol L}^{-1})$ の炭酸 Zr アンモニウム水溶液を調製した。試料の化学組成を Table 1 に示す。グルコン酸は、添加前に当量のアンモニア水(SAJ、特級)で中和してグルコン酸アンモニウムとしてから使用した。次に、これらのキレート剤を添加した $[\text{Zr}] = 0.1\text{M}$ の溶液 10ml をポリビニルアルコール(PVA、ゴーセファイマー Z-200、重合度：1100、

日本合成化学工業)の 10wt%水溶液 12.8g に添加した混合液 1g を 30mm 径の丸型平底シャーレ底部に引き伸ばし所定の温度及び湿度条件で 3 日間乾燥し、PVA フィルムを作製した。さらに、硬化処理として、70°Cで 30 分の熱処理を行った。作製した約 50 μ m 厚の PVA フィルムを 32 枚重ねたものを透過法の試料として Zr-K 吸収端 XAFS を測定した。また炭酸 Zr アンモニウムの結晶を窒化ホウ素で希釈し、1mm 厚のペレットとしたものを参照試料として測定した。XAFS 測定は BL14B2 にて 5 分間のクイックスキャン法で行った。分光結晶には Si(111)を用いて、6.5~5.8° の角度範囲をスキャンした。EXAFS 構造解析には REX2000(RIGAKU)を用いた。炭酸 Zr アンモニウム溶液の架橋性能評価として、PVA フィルムを 80°Cの水浴に 1 時間浸漬し、水浴後に溶出せずに残存した PVA フィルムの重量比率(残存率)を求めた。

Table 1. PVA フィルムに添加した炭酸 Zr アンモニウム溶液の化学組成

試料 No.	[Zr] /M	[NH ₄ ⁺] /M	[CO ₃ ²⁻] /M	pH	キレート剤		
					種類	濃度 /M	[キレート剤] /[Zr]
1	0.1	0.6	0.6	7.89	添加なし	0	0
2	0.1	0.6	0.6	-	トリエタノールアミン	0.02	0.2
3	0.1	0.6	0.6	8.25	トリエタノールアミン	0.04	0.4
4	0.1	0.6	0.6	8.33	トリエタノールアミン	0.08	0.8
5	0.1	0.6	0.6	-	トリエタノールアミン	0.1	1.0
6	0.1	0.6	0.6	-	グルコン酸	0.02	0.2
7	0.1	0.6	0.6	8.56	グルコン酸	0.04	0.4
8	0.1	0.7	0.6	8.55	グルコン酸	0.08	0.8
9	0.1	0.7	0.6	-	グルコン酸	0.1	1.0

結果および考察：

Fig. 1 及び 2 に、キレート剤としてトリエタノールアミン(TEA)及びグルコン酸を用い、温度 20°C、湿度 80%の乾燥条件で作製した PVA フィルム試料の Zr-K 端 EXAFS 振動 $k^3\chi(k)$ を示す。また、それらのフーリエ変換スペクトルを Fig. 3 及び 4 に示す。Fig. 5 に各キレート剤の添加量と温水浸漬後の PVA フィルムの残存率の関係を示す。

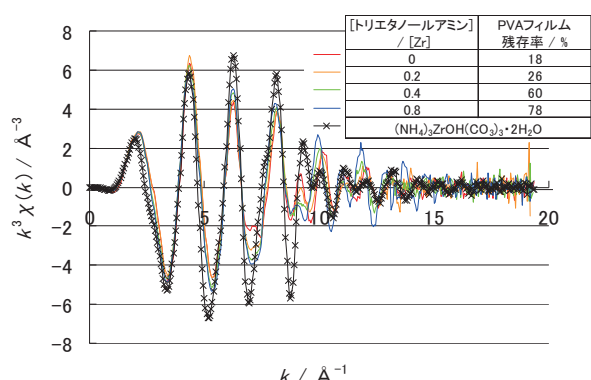


Fig. 1. TEA 添加量を変えた PVA フィルム試料の Zr-K 端 EXAFS 振動

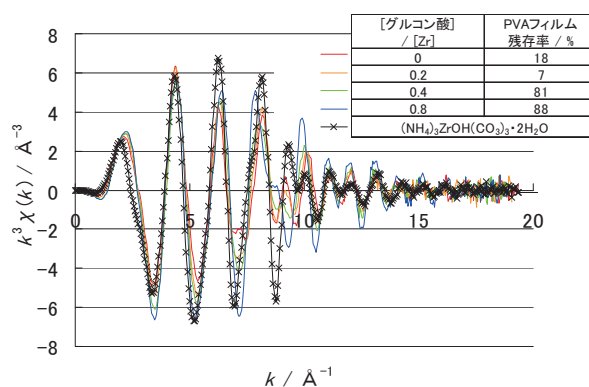


Fig. 2. グルコン酸添加量を変えた PVA フィルム試料の Zr-K 端 EXAFS 振動

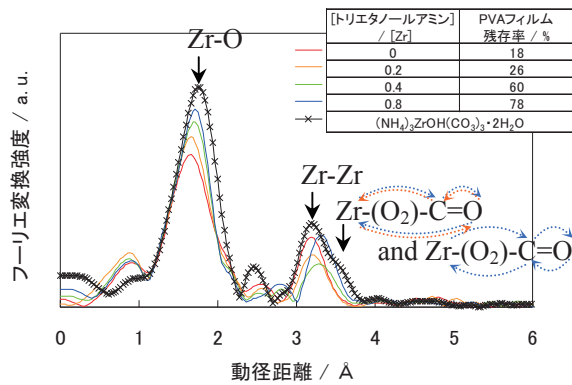


Fig. 3. TEA 添加量を変えた PVA フィルム試料のフーリエ変換スペクトル

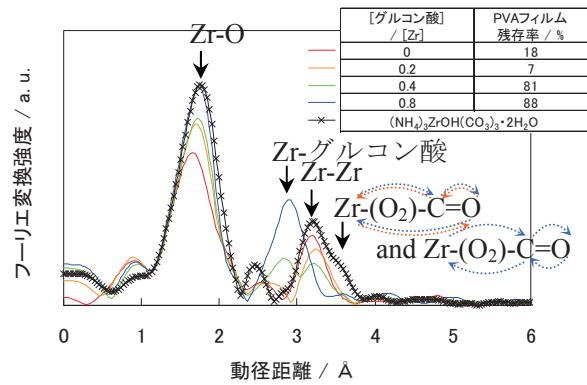


Fig. 4. グルコン酸添加量を変えた PVA フィルム試料のフーリエ変換スペクトル

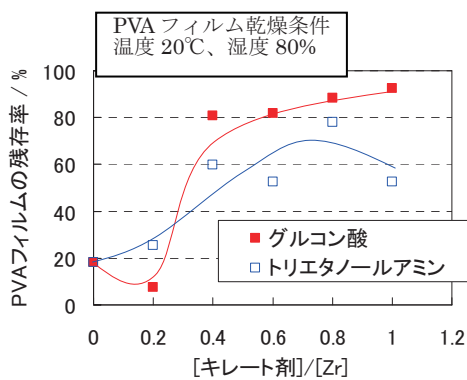


Fig. 5. キレート剤の添加量と温水浸漬後の PVA フィルムの残存率関係

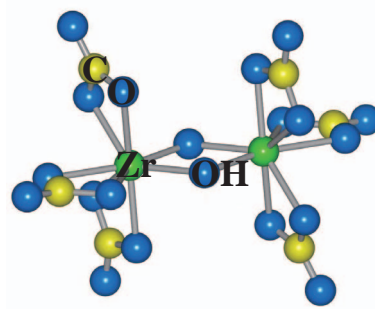


Fig. 6. 炭酸 Zr アンモニウム結晶 (NH₄)₃ZrOH(CO₃)₃·2H₂O 中の Zr イオンの周辺構造

結晶(NH₄)₃ZrOH(CO₃)₃·2H₂O 中の Zr イオン周辺構造を Fig. 6 に示す(Zr-Zr 配位数の理論値=1)。Fig. 3 及び 4 において、約 3.2 Å に位置するピークは Fig. 6 のような 2 個の OH 架橋を介した Zr-Zr 配位によるものと推定される。一方、試料 No.1~9 いずれの溶液でも 3.2 Å のピークは認められなかった(2011B1961)。従って、この Zr-Zr 配位は PVA と混合された後、乾燥によりフィルム化する過程で形成されたものと考えられる。

PVA と炭酸 Zr アンモニウムとの架橋反応は、Zr イオンに配位する炭酸イオンと PVA の親水性官能基の置換反応によると考えられる。一方、炭酸 Zr アンモニウムと PVA の混合溶液が乾燥されてフィルム化する過程では、この架橋反応と同時に、炭酸イオンの脱離を伴う Zr 化学種同士の重合反応が進行すると推測される(Fig. 7)。Fig. 3 及び 4 における Zr-Zr 配位のピークの出現はこの重合反応によるものと考えられる。

Fig. 3 及び 4 において、各キレート剤の添加量の増加に伴いこのピーク強度が低下したこと、キレート剤の添加量に伴ってこの重合反応が抑制されたと考えられる。また、PVA フィルムの残存率は各キレート剤の添加量に伴って増加した(Fig. 5)。このことから、PVA フィルム中の Zr 化学種の重合度と温水浸漬後の残存率に相関があることが示唆された。

PVA フィルムの乾燥過程で、Zr 化学種同士の重合反応が進行することは、PVA との架橋反応活性点となる炭酸イオンの配位サイトが減少することを意味し、その結果、架橋性能が低下すると考えられる。TEA 及びグルコン酸には、この重合反応を抑制することで間接的に架橋性能を向上させる効果があると推測される。

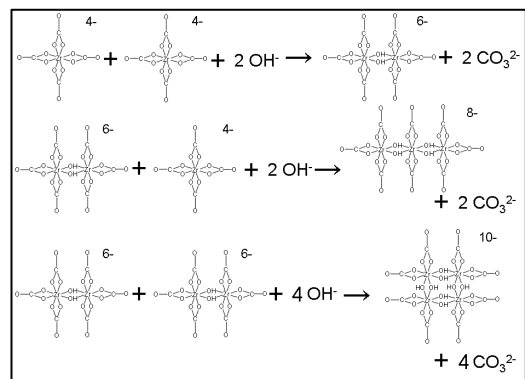


Fig. 7. 炭酸 Zr アンモニウム溶液中の Zr 化学種の重合反応モデル

また、Fig. 3 において TEA の添加量に伴って Zr-O₃C 配位成分が増大した。このように炭酸イオンの脱離が抑制されることは、架橋反応または重合反応の進行を妨げるものと考えられる。TEA の添加量に伴い PVA の残存率は向上したことから、TEA 添加によって重合反応のみが効率的に抑制されると考えられる。現段階では、架橋反応及び重合反応に対する TEA の作用機構は不明であるが、その解明が今後の重要な課題である。

次に、[キレート剤]/[Zr]=0 及び 0.8 のとき、PVA フィルムの乾燥条件を変えた試料について Zr-K 端 EXAFS 振動のフーリエ変換スペクトルを Fig. 8~10 に示す。また、Fig. 11 に [キレート剤]/[Zr]=0 及び 0.8 のときの PVA フィルムの乾燥条件と温水浸漬後の PVA フィルムの残存率の関係を示す。PVA フィルムの乾燥条件が高温多湿であるほど、PVA フィルムの残存率が高く、架橋性能が発現した (Fig. 11)。PVA フィルム作製条件湿度 80% のとき、キレート剤無添加 (Fig. 8) 及びトリエタノールアミンを添加した系 (Fig. 9) で、乾燥温度の上昇に伴い Zr-O₃C 成分が減少したことから、高温では PVA フィルムが固化する過程での炭酸の脱離量が増加すると推測される。一方、Zr-Zr 配位数は乾燥温度の上昇に伴い低下する傾向であった。

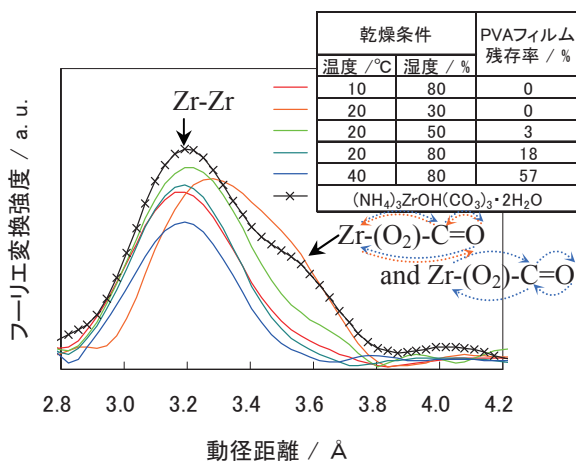


Fig. 8. 乾燥条件を変えた PVA フィルム試料のフーリエ変換スペクトル ([キレート剤]/[Zr]=0)

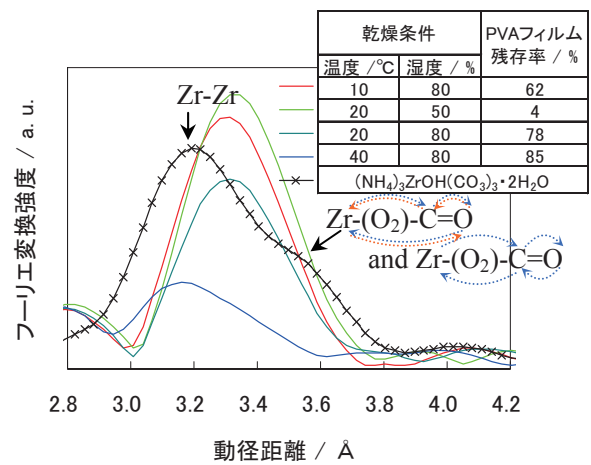


Fig. 9. 乾燥条件を変えた PVA フィルム試料のフーリエ変換スペクトル ([TEA]/[Zr]=0.8)

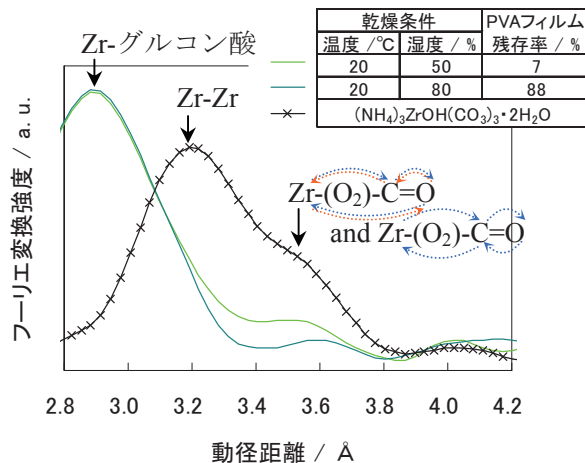


Fig. 10. 乾燥条件を変えた PVA フィルム試料のフーリエ変換スペクトル ([グルコン酸]/[Zr]=0.8)

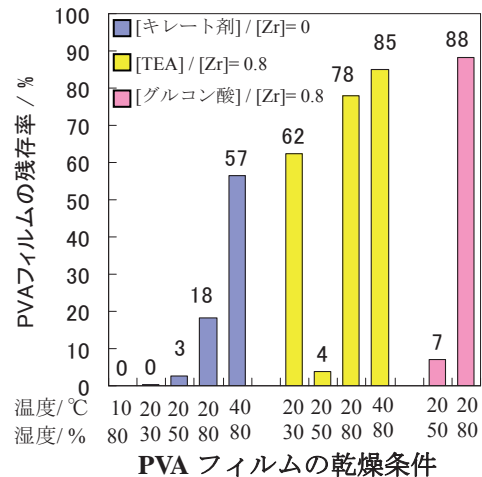


Fig. 11. PVA フィルムの乾燥条件と温水浸漬後の PVA フィルムの残存率の関係

次に、PVA フィルム作製条件として温度 20°C の場合を比較すると、多湿ほど Zr-Zr 配位数及び Zr-O₃C 配位数ともに減少した。これらの結果を PVA フィルムの残存率と総合して考えると、高温多湿ほど、Zr-Zr 配位数及び Zr-O₃C 配位数が減少し、PVA フィルムの残存率が高くなった。

乾燥温度 20°C、湿度 30%の条件では、Zr-O₃C 成分の強度が特に強かった(Fig. 8)。これは、炭酸の脱離反応よりも乾燥のほうが速いためと考えられる。高温多湿の乾燥条件による高架橋性能の要因のひとつは、炭酸の脱離が促進されたことによると考えられる。また、湿度 80%において乾燥温度が高いほど、Zr-Zr 配位数が減少した結果は、温度の上昇により PVA と Zr の架橋反応速度が Zr 化学種同士の重合反応よりも加速されたことによると考えられる。このような PVA フィルム作製時の乾燥温度及び湿度の作用機構についても、今後解明すべき課題である。

参考文献：

- [1]高崎史進ら、分析化学、**59**(6), 447 (2010).
- [2]高崎史進ら、日本分析化学会第 60 年会講演要旨集、39 (2011).
- [3]高崎史進ら、日本分析化学会第 61 年会講演要旨集、127(2012).
- [4] A. Clearfield, *Inorg. Chim. Acta*, **4:1**, 166 (1970).