

博士論文

水溶性高分子存在下におけるゼオライトと  
その複合体の合成  
および生成物のキャラクタリゼーション

2007 年 1 月

龍谷大学大学院 理工学研究科

物質化学専攻 研究生

T06R501 吉田 正人

# 博士論文

## 水溶性高分子存在下におけるゼオライトと その複合体の合成 および生成物のキャラクタリゼーション

2007 年 1 月

龍谷大学大学院 理工学研究科

物質化学専攻 研究生

T06R501 吉田 正人

## 要 旨

様々な種類のゼオライトが市販されており、石油のクラッキング剤や洗剤ビルダーとして広く使われている。ゼオライトの純度、粒子の均一性お  
って、それらが有する触媒作用や吸着特性も向上することが期待される。

ゼオライトが生成する経路は複雑に複合した自己組織化プロセスであると報告されているが、その合成過程で生ずる結晶化や核生成過程についてはよくわかっていない。ゼオライト合成において、従来使用していた無機塩基の代わりにアミンやアルキルアンモニウムイオンなどの有機塩基を用いることで、新しい構造や化学組成をもつものが合成可能となった。しかし、ゼオライトの生成過程や構造に及ぼすこれら有機分子の役割と、そのメカニズムについて十分な解明がなされていない。また、高分子を用いてゼオライト合成を行った例は現在までにほとんどなく、結晶の生成過程における高分子効果は大変興味深い。一方、無機物と有機物を分子レベルもしくは部分的に混合することにより複合体を得て、その機械的、化学的および物理的性質をコントロールする試みが盛んに行われているが、両者を均一に混合および結合させることは困難である。

本研究では、これらの研究背景を基にして、水溶性高分子存在下でのゼオライト合成について研究し、高分子がゼオライトの種類や形状、核形成および結晶成長に及ぼす影響について検討した。また、高分子存在下で得られたポリマー-ゼオライト複合体についてキャラクタリゼーションを行い、ポリマーとゼオライトの相互作用について考察を行った。本論文は7つの章で構成されている。

第一章では、ゼオライトの天然鉱物としての発見から最新の研究について述べるとともに、ゼオライトとそれに属するゼオライト Y について一般的な物性について述べた。

第二章では、ポリビニルアルコール(PVA)存在下でゼオライト Y の合成を行い、その生成過程と得られた生成物について粘度測定、X 線分析および SEM により研究した結果を述べた。得られた結晶は単相で、その形態は従来法で得られるものより均一で微細かつ丸みを帯びたものであった。合成反応時に PVA が分解し、低分子化する事がないことを明らかにした。ポリマーの存在は反応の誘導期を短くさせた。その原因は溶液の粘性がゼオライトの結晶核生成に有利に働いているためであると考えられた。これは溶液中でポリマーが凝集体を形成し、その部分でアルミン酸イオンとケイ酸イオンの濃度が増大するためであると推定された。

第三章では、第二章で得られた PVA-ゼオライト複合体のキャラクタリゼーションを行い、ポリマーとゼオライトの相互作用について TG-DTA、マッススペクトル法、FT-IR および窒素吸着法(BET 法)により研究した結果を述べた。PVA の熱分析と分解物のマッススペクトル分析の結果から、ゼオライト表面に沈着した PVA の脱水反応は PVA ポリマーの分解温度より約 100℃ 上昇することが見出された。これはポリマーの水酸基とゼオライト結晶表面間に水素結合が生成されるか、あるいは Na<sup>+</sup>イオンを介した分子間結合によって強い相互作用が生じ、PVA-ゼオライト複合体が形成されるためと考えられた。

ゼオライトの細孔はポリマーによって遮蔽されることがわかった。SEM および FT-IR の差スペクトルの結果から、ポリマー-ゼオライト間に水素結合が生成され、ポリマーは分子分散状態でゼオライト表面に吸着されていることが示唆された。ポリマーとゼオライトの混合物では、相分離したポリマーとゼオライト表面に吸着し安定化されたポリマーの両者が混在すると考察した。また、複合体モデルが提示され、ポリマー鎖の長さ  $L$  とゼオライト粒子表面のポリマー相の厚さ  $\ell_p$  の比  $L / \ell_p$  が複合体におけるポリマーとゼオライトの相互作用パラメータとなると考えられた。

第四章では、PVAと同じく中性ポリマーであるポリビニルピロリドン(PVP)存在下でゼオライト Y 合成を行うことによりポリマーとゼオライトの複合体が得られることがわかった。ゼオライトの収率はポリマーの粘性、すなわちポリマー量に依存することが見出された。核生成と結晶成長の見かけの活性化エネルギーは、PVA 存在系およびポリマー不在系と同程度であり、PVA 存在系同様、結晶核生成速度と結晶化速度の温度依存性はポリマーの存在によって影響されないことを明らかにした。

第五章では、カチオン性ポリマーであるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド(PAMAC)存在下でゼオライト Y 合成を行い、核生成および結晶化に及ぼすポリマー効果を研究した。ポリマーと結晶およびアモルファス前駆体からなる生成物およびそれを 600℃、24 h 加熱処理し得られたか焼物の両者について詳細な観察を行った。核生成と反応の前半段階の結晶化の見かけの活性化エネルギーを求めたところ 61.1 および 81.4 kJ/mol であり、ポリマー不在系の 70.1 および 82.0 kJ/mol と同程度であった。反応の後半段階では特徴的な現象、すなわち結晶化速度が急速に一定速度まで低下し、その速度が反応の終了まで維持されることを見出した。結晶化におけるポリマー効果は、主として成長中の結晶表面上にあるカチオン性ポリマー鎖がアニオン性化学種からなる活性クラスターの結晶表面への拡散を抑制することであると推定した。PAMAC 存在下で合成を行うことで、PAMAC-ゼオライト複合体が得られた。

第六章では、第五章で得られた PAMAC-ゼオライト複合体のアンモニウムイオン

およびリン酸イオンの吸着特性について研究を行った。この複合体はアンモニウムイオンとリン酸イオンを吸着することが明らかにされ、その吸着量の最大値は 5%ポリマー存在系で、それぞれ 67mg/g と 45mg/g であった。ポリマー不在系ではリン酸イオンは吸着しないことから、複合体中のゼオライトがアンモニウムイオンを吸着し、ポリマーがリン酸イオンを吸着していると考えられた。この複合体の吸着性能は現在までに市販もしくは報告されている吸着剤と比較して高いことがわかった。この複合体はアンモニウムイオンとリン酸イオンを高効率で吸着が可能であることが明らかにされた。

第七章では本研究で得られた成果について総括した。

本研究では、高分子存在下で単相ゼオライト Y を得ることに成功した。得られた結晶の粒子径は小さく、粒度分布が狭いことを明らかにした。高分子存在下では誘導期が減少することを見だし、これは粘性効果により化学種やクラスターの部分的濃縮が起こるためと推論した。高分子存在下でのゼオライトの核生成と結晶成長の見かけの活性化エネルギーは同程度であり、反応速度に対する温度効果はポリマーの種類に依存せず顕著では無かった。カチオン性ポリマー存在下では反応の後半段階で一定速度まで結晶化速度が減少することを見出した。これは結晶に吸着したポリマーが結晶表面への化学種やクラスターの拡散を抑制するためと推定した。

以上のように、高分子存在下でゼオライトを合成することによりポリマー-ゼオライト複合体を得ることに成功した。PVA-ゼオライト複合体では、側鎖 OH 基と結晶表面が水素結合し、分子分散状態で安定化していることを見出した。PVA-ゼオライト複合体モデルを提案し、ポリマーの長さとのポリマー相の厚さの比  $L / \ell_p$  が両者の相互作用パラメータとなることを示した。また、PAMAC-ゼオライト複合体は一剤でアンモニウムイオンとリン酸イオンが同時吸着できる高性能吸着剤であることを見出した。

## Abstract

There are many types of commercially available zeolites, which have been widely used in the fields of petroleum as a cracking agent and laundering as a builder in detergent. The improvement of purity, homogeneity in size and fineness of zeolite particle could be expected to improve its catalytic action and adsorptive property.

In general, a hydrothermal method has been applied to synthesis of zeolite using amorphous aluminosilicate or silicate gel. The reactions for the production of zeolites has been studied for many years and by many workers, however, the mechanism has not yet been fully elucidated, because of the complexity involving numerous simultaneous and interdependent equilibria, and condensation steps. A universal mechanism to describe all the crystallization process including the nucleation process has not been presented.

Many attempts have been made to synthesize new types of zeolites with new structures and chemical compositions by addition of organic molecules such as amines and alkylammonium ions in gels and fulfilled in part successfully. However, the exact role of organic species and the mechanism on the formation of the product with particular structure remains to be unresolved. There has been no or little report on the synthesis of zeolite in the presence of a high molecular weight of polymer. The polymer effect on the crystallization of zeolite in gel might be of great interest. The preparation of inorganic-organic molecular composites or partly molecular composites has been investigated by mixing the two components or chemical reactions between the corresponding materials and the chemical and physical properties of the products have also been studied. However, many difficulties arise in the homogenous mixing and in the reactions proceeding on the solid surface.

In this thesis, the synthesis of zeolite was investigated by applying a hydrothermal method in the presence of water-soluble polymer and the effects of polymer on the structure type of zeolite, crystal shape, nucleation and crystallization reactions were also studied. The morphological structure of the composite materials and the interaction forces arising between the two components were demonstrated.

This thesis consists of the following seven chapters.

In chapter 1, the general information for the history of studies of zeolite and the

properties of zeolite and zeolite Y were described.

In chapter 2, the results obtained for the synthesis of zeolite Y in the presence of poly(vinyl alcohol) (PVA) and for the characterization of the reaction product by using X-ray diffraction technique, SEM, thermal analysis of TG-DTA, and MASS spectroscopy were described. Homogeneously fine size and round shape crystals were successfully synthesized in a single phase. Existence of polymer led to shorten the induction period and an important suggestion was obtained, that is, the solution viscosity caused by polymer gives an advantage to the nucleation of zeolite, since the polymer leads to increase in concentration of aluminate and silicate ions in the microdomains of polymer aggregates. The apparent activation energies of crystallization and nucleation estimated were 75.4kJ/mol and 72.0kJ/mol, respectively. Similar values were obtained for the polymer absent system.

In chapter 3, the results obtained from thermal analysis and the MASS spectroscopy of the fragment ions decomposed of PVA-zeolite Y composite were described. The dehydration reaction of PVA deposited on the surface of zeolite crystal was greatly increased up to about 100°C as compared to the decomposition temperature of PVA homopolymer. A consideration was made that a strong interaction arises due to either the hydrogen bonding between the side chain of hydroxyl groups of the polymer and surface of zeolite or the intermolecular bonding via Na<sup>+</sup> ions, resulting in the formation of a composite materials of PVA-zeolite.

The specific surface area and the pore volume of PVA-zeolite composites were decreased significantly with increase of the polymer content. Results obtained by SEM and the difference spectrum of FT-IR spectra of the respective components showed that in the composites polymer chains dispersed molecularly in part and hydrogen bonds formed between crystal surface of zeolite and hydroxyl groups of polymer, and further that in blends both of a phase separated polymer and a hydrogen bonded and stabilized polymer on zeolite surface were involved. A structure model of PVA-zeolite composite was proposed and the relationship between the stability of polymer chains in composite and the ratio of the length of polymer chains,  $L$  to the thickness of polymer phase on the surface of zeolite particle,  $\ell_p$  was described.

In chapter 4, the result obtained from the studies of the synthetic reaction and the characterization of the polymer-zeolite Y composites formed in the presence of

poly(vinyl pyrrolidone) (PVP) was described. It was found that there exists a preferable viscosity range i.e., the concentration of polymer range for the yield of zeolite crystal, but the apparent activation energies of crystallization and nucleation are very similar to the other polymer system and the polymer absent system.

In chapter 5, the results obtained from the studies on the synthetic reaction of zeolite Y in the presence of cationic polymer, poly(diallyldimethylammonium chloride) (PAMAC) and the effects of polymer on nucleation and crystallization were described. X-ray diffraction technique was used for identification and the determination of zeolite content in the reaction products. The changes of the crystal surface morphology, size, and shape of crystal forming during the reaction were studied by using SEM. Detailed observations were also performed for both the reaction products composed of crystal and/or amorphous precursor involving polymer component and their calcined products obtained at 600°C, 24 h. Reaction mechanism was analyzed and apparent activation energies of nucleation and crystallization were determined. A characteristic phenomenon was found in the latter stage of crystallization in the cationic polymer present system. The rate of crystallization suddenly drops to a constant rate and then the rate continues until the reaction reaches to completion. It was presumed for polymer effect on crystallization that the cationic polymer chain on the growing crystal surface controls the diffusion of active cluster comprising of anionic chemical species to growing sites of crystal.

In chapter 6, the investigation for the adsorption properties of the PAMAC-zeolite composite that was obtained in chapter 5 was described. It was found that the composite obtained from 5% polymer system adsorbs ammonium ions and the amount of adsorbed ions was 67mg/g of the reaction product. It was found, further, that the composite adsorbs phosphate ions and the amount of adsorbed ions was 45mg/g, but no or little adsorption was observed for zeolite Y. It was considered that the adsorption of phosphate ions depends on the side chain groups of polymer in the composite. The adsorption capacities for ammonium and phosphate ions in this composite are higher than those of commercial or reported adsorbents. It was clear that the composite was possible to adsorb ammonium and phosphate ions at the same time.

In chapter 7, the summary of this work was described.

# 目 次

|       |                                                      |    |
|-------|------------------------------------------------------|----|
| 第一章   | 序論                                                   |    |
| 1.1   | 本研究の背景                                               | 1  |
| 1.2   | ゼオライトとは                                              | 3  |
| 1.3   | ゼオライト Y とは                                           | 4  |
| 1.4   | 参考文献                                                 | 6  |
| 第二章   | 中性ポリマーであるポリビニルアルコール存在下におけるゼオライト Y の合成                |    |
| 2.1   | はじめに                                                 | 7  |
| 2.2   | 実験方法                                                 | 7  |
| 2.2.1 | 試料および試薬                                              | 7  |
| 2.2.2 | ポリマー溶液の粘度測定                                          | 8  |
| 2.2.3 | 合成方法                                                 | 9  |
| 2.2.4 | 反応生成物のか焼処理                                           | 10 |
| 2.2.5 | 対照試料(コントロール)の調製                                      | 10 |
| 2.2.6 | X 線回折分析                                              | 10 |
| 2.2.7 | 粒度分布の測定                                              | 11 |
| 2.2.8 | 反応生成物の SEM 観察                                        | 11 |
| 2.3   | 結果と考察                                                | 11 |
| 2.3.1 | アルカリ処理による PVA の分子量変化                                 | 11 |
| 2.3.2 | ゼオライトの合成                                             | 13 |
| 2.3.3 | SEM による生成物の形態観察                                      | 15 |
| 2.3.4 | か焼条件とゼオライト Y の熱安定性                                   | 16 |
| 2.3.5 | ポリマー不在系におけるゼオライト Y の生成                               | 19 |
| 2.3.6 | ゼオライト Y の生成量に及ぼす PVA 添加の効果                           | 19 |
| 2.3.7 | 反応生成物中のゼオライト Y の格子定数                                 | 21 |
| 2.3.8 | PVA-ゼオライト複合体およびゼオライトの結晶生成メカニズム                       | 22 |
| 2.4   | 結論                                                   | 27 |
| 2.5   | 参考文献                                                 | 28 |
| 第三章   | 中性ポリマーであるポリビニルアルコール-ゼオライト Y 複合体の生成とその複合体のキャラクタリゼーション |    |
| 3.1   | はじめに                                                 | 29 |
| 3.2   | 実験方法                                                 | 29 |
| 3.2.1 | 合成方法                                                 | 29 |

|       |                                |    |
|-------|--------------------------------|----|
| 3.2.2 | 反応生成物のか焼処理                     | 29 |
| 3.2.3 | 対照試料(コントロール)の調製                | 29 |
| 3.2.4 | 反応生成物の SEM 観察、熱測定および質量分析       | 30 |
| 3.2.5 | 反応生成物の BET 測定                  | 30 |
| 3.2.6 | 反応生成物の FT-IR 測定                | 30 |
| 3.3   | 結果と考察                          | 31 |
| 3.3.1 | 反応生成物の熱特性                      | 31 |
| 3.3.2 | 反応生成物の質量分析                     | 36 |
| 3.3.3 | BET による反応生成物の比表面積と細孔容量         | 41 |
| 3.3.4 | FT-IR による反応生成物中のゼオライトとポリマーとの結合 | 43 |
| 3.3.5 | ゼオライト - ポリマー複合体モデル             | 48 |
| 3.4   | 結論                             | 50 |
| 3.5   | 参考文献                           | 51 |

#### 第四章 中性ポリマーであるポリビニルピロリドン存在下でのゼオライト Y の合成

|       |                          |    |
|-------|--------------------------|----|
| 4.1   | はじめに                     | 52 |
| 4.2   | 実験方法                     | 52 |
| 4.2.1 | 試料および試薬                  | 52 |
| 4.2.2 | 合成方法                     | 53 |
| 4.2.3 | 反応生成物のか焼処理               | 53 |
| 4.2.4 | 高分子溶液の粘度測定               | 53 |
| 4.2.5 | X 線回折分析                  | 54 |
| 4.2.6 | 反応生成物の SEM 観察            | 54 |
| 4.3   | 結果と考察                    | 54 |
| 4.3.1 | か焼条件とゼオライト Y の熱的安定性      | 54 |
| 4.3.2 | ゼオライト Y 生成に及ぼす PVP 添加の効果 | 55 |
| 4.3.3 | ゼオライト Y 生成に及ぼす PVP の粘性効果 | 57 |
| 4.3.4 | SEM による生成物の形態観察          | 61 |
| 4.4   | 結論                       | 62 |
| 4.5   | 参考文献                     | 63 |

#### 第五章 カチオン性ポリマーであるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド存在下でのゼオライト Y の合成と生成物のキャラクタリゼーション

|       |         |    |
|-------|---------|----|
| 5.1   | はじめに    | 64 |
| 5.2   | 実験方法    | 65 |
| 5.2.1 | 試料および試薬 | 65 |
| 5.2.2 | 合成方法    | 65 |

|           |                                                   |    |
|-----------|---------------------------------------------------|----|
| 5.2.3     | 反応生成物のか焼処理                                        | 66 |
| 5.2.4     | X 線回折分析                                           | 66 |
| 5.2.5     | 反応生成物の SEM 観察と BET 測定                             | 67 |
| 5.3       | 結果と考察                                             | 67 |
| 5.3.1     | PAMAC 存在下でのゼオライト Y の合成                            | 67 |
| 5.3.2     | SEM による生成物の形態観察                                   | 70 |
| 5.3.3     | PAMAC-ゼオライト複合体およびゼオライトの生成メカニ<br>ズム                | 72 |
| 5.3.4     | 生成物の比表面積と細孔容量                                     | 77 |
| 5.4       | 結論                                                | 81 |
| 5.5       | 参考文献                                              | 82 |
| 第六章       | カチオン性ポリマー-ゼオライト Y 複合体によるアンモニウ<br>ムイオンおよびリン酸イオンの吸着 |    |
| 6.1       | はじめに                                              | 83 |
| 6.2       | 実験方法                                              | 84 |
| 6.2.1     | 試料および試薬                                           | 84 |
| 6.2.2     | 合成方法                                              | 84 |
| 6.2.3     | 反応生成物のか焼処理                                        | 84 |
| 6.2.4     | アンモニウムイオン吸着実験                                     | 85 |
| 6.2.5     | リン酸イオン吸着実験                                        | 85 |
| 6.3       | 結果と考察                                             | 85 |
| 6.3.1     | アンモニウムイオン吸着                                       | 85 |
| 6.3.2     | リン酸イオン吸着                                          | 87 |
| 6.4       | 結論                                                | 90 |
| 6.5       | 参考文献                                              | 92 |
| 第七章       | 総括                                                | 93 |
| 論文リスト     |                                                   | 96 |
| 国内学会発表リスト |                                                   | 97 |
| 国際学会発表リスト |                                                   | 97 |
| 謝辞        |                                                   | 98 |

## 第一章 序論

### 1.1 本研究の背景

現在まで数多くの種類のゼオライトの合成が報告されており、2000 年において国際ゼオライト学会 (International Zeolite Association, IZA)によって構造コードが与えられたものだけでも天然・合成ゼオライトをあわせて 168 種類存在する<sup>1)</sup>。このうち天然ゼオライトは 36 種類、合成ゼオライトは 132 種類である。これらのゼオライトは、陽イオン交換能、気体吸着能、分子ふるい能および触媒能の 4 つの特性を持つ多機能材料である。ゼオライトの応用としては、例えば石油精製における接触分解 (FCC)触媒があり、これは分子ふるい作用と触媒作用を活用したものであり、洗剤用ビルダーとしての利用は陽イオン交換特性を生かしたものである。これら工業用ゼオライトは全世界で多量に生産、消費されており、2001 年時点での全生産量はおよそ 600 万トン(天然：400 万トン、合成：200 万トン)であった<sup>2)</sup>。最近では有機・無機合成の分野においてゼオライトの特徴的な構造特性を生かした研究成果が報告されており、科学研究の分野でも重要な機能性材料の一つであるといえる<sup>3, 4, 5)</sup>。

ゼオライトは 1756 年に天然鉱物として発見されたが、20 世紀半ばまでその特性・機能が見出されることはなかった。1932 年に McBain によってシャバサイト (Chabazite)の分子ふるい能が発見されて以降、工業的に有効であることが知られるようになり、現在まで数多くの研究がなされてきた。天然ゼオライトの地質学的調査、鉱物学的研究に始まり、天然ゼオライトの人工合成に発展した。一方天然には存在しない実験室でのみ得られる新しい構造を持つゼオライトの合成、およびそれらを対象とした物理・化学的性質の解明と応用研究が多く研究者によってなされている。

ゼオライトは様々な産業分野で用いられているが、応用範囲においてまだ制限を受けている。ゼオライトを工業用に用いるには高純度であり、かつ単一結晶から成るもの、また、その結晶は均一かつ微細であることが求められている。一般的には天然ゼオライトは低コストで入手できるが純度が低く、ゼオライトの種類や特性も限定されるため、工業用には合成ゼオライトが好まれる。1945 年に Barrer によって初めてモルデナイト (Mordenite)が合成された。その後、様々な研究者によって見出された合成ゼオライトは、原料や合成方法に様々な改良が加えられた結果、一部では単相で極めて純度の高いものが得られるようになった。しかし、高度化した産業分野ではより高機能なゼオライトが求められており、特に結晶粒子のさらなる均一化および微細化

が望まれている。

ゼオライトがアモルファスアルミノケイ酸塩やケイ酸塩ゲルから生成する経路は複雑に複合した自己組織化プロセスであり、各成分の相互依存や濃縮および結合の過程を伴う。ゼオライトの結晶化過程を言い表す事の出来る普遍的なメカニズムはいまだ提唱されておらず、ゼオライトの結晶化、とりわけ核生成過程についてはまだよくわかっていない<sup>6)</sup>。ゼオライト合成ゲルに対してアミンやアルキルアンモニウムイオンなどの有機分子の添加によって新しい構造や化学組成をもつゼオライトが合成可能となることが報告され、さらに結晶化速度が速くなることが発見された<sup>7)</sup>。しかし、ゼオライトの構造や生成過程に及ぼすこれら有機分子の役割と、そのメカニズムについて未だ十分な解析がなされているとは言えない<sup>8)</sup>。

ゼオライト合成研究においては、1960年代から、ゼオライト合成において無機塩基を有機塩基に置き換え、あるいは併用する研究が行われ、新規な構造を持つゼオライトを合成することが可能となってきた<sup>9)</sup>。有機塩基はゼオライトの構造の組み立てを支配するテンプレートの役割をはたしていると考えられており、またそれは、そのまま細孔内に取り込まれることが明らかとなった<sup>10)</sup>。1992年に界面活性剤の分子集合体を利用した2～50nmの細孔径を持つメソ多孔性ゼオライトの合成が報告され、無機種と有機基の界面における協奏的な相互作用がメソ構造を生成する機構であると提案されている<sup>10, 11)</sup>。しかし、高分子を用いた報告はほとんど見あたらない。1993年にGoto et al.<sup>12)</sup>は天然水溶性高分子であるゼラチンを添加し、ゼオライトYを合成した。ゼラチンの高分子効果によって結晶化速度が高くなり、かつ均一微細な結晶を得ることが出来た。さらに後藤と著者ら<sup>13, 14)</sup>は水溶性高分子であるポリビニルアルコールとポリビニルピロリドン存在下でのゼオライトYの合成についても報告している。その後、Myatt et al.<sup>15)</sup>はポリエチレングリコールの添加による微細なゼオライトA結晶の合成を報告した。このように現在までに両性および中性高分子を用いた例は報告されているが、カチオン性高分子を用いた合成の例は全くない。反応系中にカチオン性高分子が存在すると結晶成長が発生することが期待される。

産業分野から要求される性能を実現するため、無機物と有機物を分子レベルもしくは部分的に混合することにより複合体を得て、その機械的、化学的および物理的性質をコントロールする試みが盛んに行われている。例えば有機高分子とシリカゲルを分子レベルで混合し、均質透明なハイブリッド材料を作る方法<sup>16)</sup>、ゼオライトチャネル空間内でのポリマー合成<sup>3)</sup>などが報告されている。無機物に有機物を作用させること

で両者の特徴や今までにない性能を得ることが出来るが、両者を均一に混合し強固に結合させることは困難である。

本研究ではこれらの背景に基づき、中性およびカチオン性水溶性高分子存在下でのゼオライト Y 合成について研究を行った。ゼオライト合成方法は一般的に広く利用されている水熱合成法を選択した。反応系中の高分子存在量、反応温度および反応時間を様々に変化させ、反応生成物を得た。この生成物の形態は走査型電子顕微鏡(SEM)と粒度分布計を用いて評価した。生成物に含まれるゼオライトについては X 線回折分析法により結晶学的な解析を行った。さらにゼオライトの核生成および結晶成長に及ぼす高分子の影響について動力的解析を行った。反応生成物の熱挙動は示差熱・熱重量測定および質量分析測定によって評価した。反応生成物中の高分子とゼオライト結晶の結合を KBr ディスク法によるフーリエ変換赤外分光(FT-IR)分析によって解明した。高分子がゼオライトの吸着挙動に及ぼす影響を明らかにするため BET 比表面積測定法によって測定を行い評価した。

## 1.2 ゼオライトとは<sup>17,18)</sup>

ゼオライトは天然に多量に存在しており、工業的にも重要な材料である。ゼオライトは鉱物学的には結晶性の多孔性アルミノケイ酸塩と定義されている。しかし近年、他のアルミノリン酸塩をはじめとして多くの酸化物にもゼオライト的構造が存在することが明らかとなったため、定義が曖昧になってきている。そこで、ここでは多孔質結晶性アルミノケイ酸塩およびメタロケイ酸塩をゼオライトと呼び、それ以外をゼオライト類似物質と定義した。

ゼオライトは O、Si、Al、Na など地殻に豊富に存在する元素が主成分であり、一般的にはケイ酸塩の縮合酸の構造を取っている。その化学組成は Si のみの場合、 $\text{SiO}_2$  となり、そこに Al が導入置換された場合は  $\text{M}_n\text{Al}_n\text{Si}_{1-n}\text{O}_2$  (M を一価のカチオンとする) となる。ゼオライトの骨格をなす第 1 の基本単位は  $\text{SiO}_4$  四面体、Si の代わりに Al が置換した  $\text{AlO}_4$  四面体、および 2 つの四面体の間に共有される O である。第 1 の基本単位を基にしてつくられる第 2 の基本単位は、上記の 2 つの四面体( $\text{TO}_4$ )が 4、6、8、12 個連結して形成される 4 量体、6 量体、8 量体、12 量体であり、それぞれ 4 員環、6 員環、8 員環、12 員環に相当する。さらに第 2 基本単位がそれぞれ 2 つ重なって形成される二重環もある。

ゼオライトには三次元に連結した細孔が存在し、細孔内にはカチオンや水などが取

り込まれている。ゼオライトの比表面積は一般に数百  $\text{m}^2/\text{g}$ (最大 約  $900\text{m}^2/\text{g}$ )あるが、その大部分は結晶内部の空間に由来するもので、外表面はわずか数%以下にすぎない<sup>18)</sup>。ゼオライトには結晶水を多量に含んでいるものが多く、加熱および減圧などによって容易に取り除くことが出来るが、結晶構造の破壊を引き起こすことはない。これはゼオライト水と呼ばれている。結晶水を取り除かれた細孔は容易に気体や液体を吸着することが出来、吸着可能な物質はゼオライト毎に固有の細孔径によって規定される。

### 1.3 ゼオライト Y とは<sup>17,18)</sup>

ゼオライト Y は主に石油の接触分解(FCC)触媒として大量に製造・消費されており、このゼオライトの研究は産業分野にとって有益である。ゼオライト Y はゼオライトの中でも比較的大きな細孔径と高い耐熱性を有することが知られている。Fig. 1-1a および 1b に 111 面から見たゼオライト Y の骨格構造を示す。Fig. 1-1b は Si および Al を頂点とし O を頂点を繋ぐ線として示してある。ゼオライト Y は天然ゼオライトのフォージャサイトと同じトポロジーを持つ立方晶の合成ゼオライトである。Na 型の場合の単位胞組成は  $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{192-n}\text{O}_{384} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  であり、n が 77 ~ 96 の範囲のものをゼオライト X、48 ~ 76 の範囲のものをゼオライト Y と呼ぶ。Y 型に代表的な  $n=56$  の時の化学組成は  $\text{Na}_{56}(\text{Al}_{56}\text{Si}_{136}\text{O}_{384}) \cdot 250\text{H}_2\text{O}$  である。一般的に n が大きくなるに従い親水性が増すが、 $n=56$  でも 250 もの水が結晶水として存在している。ゼオライト Y はソーダライトケージと呼ばれる 14 面体とそれらの 6 員環が結合して成るスーパーケージがある。スーパーケージの入り口は 12 員環からなり、その大きさは  $0.74\text{nm}$  である。

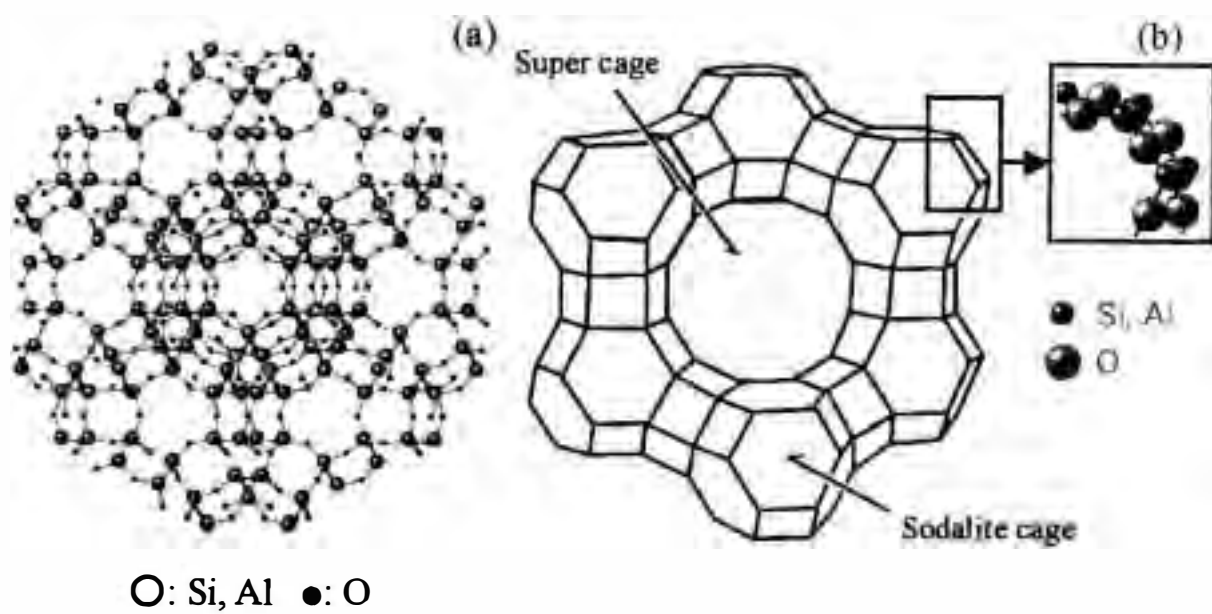


Fig. 1-1 Framework of zeolite Y(a). Secondary unit of zeolite Y(b).

## 1.4 参考文献

- 1) 小野嘉夫, 八嶋建明, ゼオライトの科学と工業, 講談社サイエンティフィク, 1 ~ 13 (2000).
- 2) T. Maesen and B. Marcus, *Syud. Surf. Sci. Catal.*, 137, 1 ~ 9 (2001).
- 3) P. Enzel and T. Bein, *J. Phys. Chem.*, 93, 6270 ~ 6272 (1989).
- 4) H. L. Frisch, S. Maaref, X. Xue, G. Beaucage, Z. Pu, and J. E. Mark, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 34, 673 ~ 677 (1996).
- 5) V. T. Noto, D. Barreca, C. Furlan, and L. Armelao, *Polym. Adv. Technol*, 11, 108 ~ 121 (2000).
- 6) M. E. Davis and R. F. Lobo, *Chem. Mater.*, 4, 756 ~ 768 (1992).
- 7) B. M. Lok, T. R. Cannan, and C. A. Messina, *Zeolites*, 3, 282 ~ 291 (1983).
- 8) P. P. E. A. D. Moor, T. P. M. Beelen, R. A. Santen, K. Tsuji, and M. E. Davis, *Chem. Mater.*, 11, 36 ~ 43 (1999).
- 9) R. J. Arganger, D. H. Olson, and G. R. Landolt *South Africa Pat.*, 68/1973 (1968).
- 10) C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, and J. S. Beck, *Nature*, 359, 710 ~ 712 (1992).
- 11) Q. Huo, D. I. Magolese, U. Ciesla, D. G. Demuth, P. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B. F. Chmelka, F. Schüth, and G. D. Stucky, *Chem. Mater.*, 6, 1176 ~ 1191 (1994).
- 12) Y. Goto, H. Saegusa, and K. Koizumi, *Synthesis of microporous materials*, vol. I "Molecular Sieves" (M. L. Occelli and H. E. Robson, eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, 31 ~ 41 (1993).
- 13) 後藤義昭, 高橋昌秀, 新井幸三, *粘土科学*, 34, 213 ~ 220 (1995).
- 14) 後藤義昭, 高橋昌秀, 吉田正人, 新井幸三, *粘土科学*, 34, 221 ~ 227 (1995).
- 15) G. J. Myatt, P. M. Budd, and C. Price, *Zeolites*, 14, 190 ~ 197 (1994).
- 16) 三枝武夫, 中條善樹, *化学と工業*, 43, 10, 74 ~ 76 (1990).
- 17) 富永博夫, ゼオライトの科学と応用, 講談社サイエンティフィク, 1 ~ 19 (1990).
- 18) 原伸宜, 高橋浩, ゼオライトー基礎と応用, 講談社サイエンティフィク, 90 (1989).

## 第二章 中性ポリマーであるポリビニルアルコール存在下での ゼオライト Y の合成

### 2.1 はじめに

1960 年代から、ゼオライト合成において無機塩基を有機塩基に置き換え、あるいは併用する研究が行われ、新規な構造を持つゼオライトを合成することが可能となっている。

1968 年に Arganger et al.<sup>1)</sup>によって有機塩基であるテトラプロピルアンモニウム塩 (TPA)を用いて特徴的な構造を有する ZSM-5 の合成に成功したことが報告された。また、1993 年に Morris et al.によって第 3 級アルカノールアミンを用いることにより大きな NaA 結晶が合成された<sup>2)</sup>。そのほかにも多数の研究者によって種々の有機塩基を用いて、約 75 種類のゼオライトが合成された。使用された有機塩基はゼオライトの構造の組み立てを支配するテンプレートの役割をはたしていると考えられており、またそれは、そのまま細孔内に取り込まれることが明らかとなった<sup>3)</sup>。しかし、ポリマーを用いた報告はほとんど見あたらない。

1993 年に Goto et al.<sup>4)</sup> は天然水溶性高分子であるゼラチンを添加し、ゼオライト Y を合成した。ゼラチンの高分子効果によって結晶化速度が高くなり、かつ均一微細な結晶を得ることが出来た。その後、Myatt et al.<sup>5)</sup> はポリエチレングリコールの添加による微細なゼオライト A 結晶の合成を報告した。しかし、これらの合成条件でポリマーが低分子に分解される可能性があるが、その点については検討されていない。

第二章では中性ポリマーであるポリビニルアルコール(PVA)存在下でゼオライト Y 合成を行い、生成過程について詳細に検討した。

### 2.2 実験方法

#### 2.2.1 試料および試薬

ゼオライト Y 合成用試薬としてアルミン酸ナトリウム(関東化学 1 級)および水酸化ナトリウム(和光純薬 特級)を用いた。コロイダルシリカは Ludox HS-40(DuPont、含有量 30.2wt%)を用いた。ポリビニルアルコール(PVA)のモデル化合物として市販のグリセリン(和光純薬、1 級)をそのまま用いた。ポリマー存在系に使用した PVA の種類をけん化度、平均重合度および平均分子量と共に Table 2-1 に示す。

合成反応終了後、反応物から未反応のケイ酸イオン、アルミン酸イオンおよび水酸化物イオン、およびナトリウムを分離するために透析膜として分画分子量 12,000 ～ 14,000 のセルロースチューブ(三光化学)を用いた。さらに透析によって得られた固体生成物からホモポリマーを除去するために細孔サイズ 0.1μm のニトロセルロース製メンブレンフィルター(東洋濾紙)が用いられた。

固体生成物中に含まれるゼオライト Y を定性および定量するためゼオライト Y の標準試料として粒子径 5 ～ 10μm 範囲の市販 ZCP-50(触媒化成)を用いた。

Table 2-1 Water-soluble polymers used

|                       | Degree of saponification (mol%) | Degree of polymerization | Average Molecular weight ( $\overline{M} \times 10^{-4}$ ) |
|-----------------------|---------------------------------|--------------------------|------------------------------------------------------------|
| GM-14 <sup>a)</sup>   | 86.5 ～ 89.0                     | 1000 ～ 1500              | 8.1                                                        |
| GL-05 <sup>a)</sup>   | 86.5 ～ 89.0                     | < 1000                   | < 5                                                        |
| NL-05 <sup>a)</sup>   | > 98.5                          | < 1000                   | < 4.5                                                      |
| NM-14 <sup>a)</sup>   | > 99.0                          | 1000 ～ 1500              | 4.4 ～ 6.6                                                  |
| PVA-105 <sup>b)</sup> | 98.5                            | 260                      | 1.1                                                        |
| PVA-HC <sup>b)</sup>  | 99.0                            | 1700                     | 7.5                                                        |

<sup>a)</sup> Nippon Gohsei

<sup>b)</sup> Kuraray

2.2.2 ポリマー溶液の粘度測定

粘度測定のために、ゼオライト合成過程におけるポリマーの分子量変化について検討するため、PVA の前処理を行った。ここで、PVA はけん化度が 86.5 ～ 89.0 の GM-14 の試料を用いた。ポリマーの前処理はゼオライトの合成条件(0.08M 水酸化ナトリウム水溶液に相当)に合わせて以下に示すような前処理条件 I を適用して行った。PVA 中のアセチル基は、ゼオライト合成過程の初期段階で脱アセチル化反応を起こすと考えられるので前処理 II に併せて行った。以下、前処理条件を示す。

前処理 I : PVA 0.4g を水 20ml に溶解させた。この高分子水溶液に 0.2M 水酸化ナトリウム水溶液 20ml を加え、25℃、1 時間放置し、その後アルカリ水溶液を 80℃、15 時間処理した。

前処理 II : 前処理 I と同じアルカリ水溶液で 25℃、1 時間放置した。

上記の前処理 I および II で得られた水溶液に 0.1M HCl を加え、pH2 付近に調製し

た後、透析膜で蒸留水に対して十分透析を行い脱塩し、粘度測定に供した。

測定はウベローデ型粘度計(W-27D, 草野科学器械製作所)を用い、温度 30℃、水溶媒で行った。また、純水の落下速度は 80.92 sec であった。

PVA の平均分子量は(2-1)式に従い算出した<sup>6,7)</sup>。

$$[\eta] = 45.3 \times 10^{-3} M^{0.64} \text{ (ml/g)}, \quad (2-1)$$

ここで $[\eta]$ は粘度数、 $M$ は分子量である。

### 2.2.3 合成方法

PVA は GM-14、PVA-105、および PVA-HC を用いた。試薬はバッチ組成  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot 360\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{PVA}$  ( $x=0 \sim 0.25$ )となるように反応溶液を調製した。

はじめに、ガラス製スナップバイアル中で 2.20g のアルミン酸ナトリウムと 4.01g の水酸化ナトリウムを 15ml の蒸留水に溶解しアルカリおよびアルミナ混合水溶液を調製し、これを A 液とした。続いて B 液として、スナップバイアルに 0.50 ～ 2.62g の PVA を 15ml の蒸留水に溶解し溶液を調製した。ここで PVA 濃度は合成系中に含まれる全水分量に対する wt%で示した。また、ポリマー不在系についても実験を行い、比較検討のための試料とした。続いて 200ml のポリメチルペンテン製ビーカーにコロイダルシリカ水溶液 13.85g を取り、B 液を攪拌しながら徐々に加え均一溶液とし、次いで A 液を加え完全に均一透明となるまで攪拌した。

こうして得られた溶液を室温で 1 時間静置し熟成後、この溶液をポリメチルペンテン製三角フラスコに移し、温度 60 ～ 90℃に保ったウォーターバス中に 1 ～ 120 h 静置し反応を行った。得られた白色の沈殿物を含む溶液をセルロースチューブに移し、未反応物を除去するために透析を行い、透析液の pH が 8 以下となるまで繰り返し行った。透析後、白色の沈殿物をメンブレンフィルターを用いて溶液とろ別し、繰り返し蒸留水を用いて洗浄することによってホモポリマーを除去した。ろ別洗浄した固形物を 60℃、24 h 乾燥し反応生成物を得た。この反応生成物中には非晶性ゼオライト前駆体、ゼオライト Y 結晶および PVA が含まれている。

得られた試料は 60% RH に保ったデシケータ内で平衡水分量 10%に調湿保存してから重量を測定した。その後、この試料をか焼処理、X 線回折分析、SEM 観察、熱測定および質量分析に供した。

## 2.2.4 反応生成物の乾燥処理

調湿された反応生成物を 600℃、24h 空気中で乾燥して PVA を除去した<sup>8)</sup>。得られた乾燥生成物を 60% RH に保ったデシケータ内で平衡水分率 10% に調湿保存してから、重量を測定した。その後、この試料を X 線分析、SEM 観察および熱分析に供した。

## 2.2.5 対照試料(コントロール)の調製

### PVA 存在系試料の調製

ここで用いたゼオライトは 1%PVA 系で合成され、乾燥したものを使用した。最初、100ml のガラス製ビーカーに 0.18g の PVA を取り、20ml の温水を加えて 1.00g のゼオライト Y 乾燥物(水分率 10.0%)を投入し、攪拌分散し混合した。この混合溶液をガラス板上にキャストし、室温で風乾しコントロール試料を得た。なお、この試料中に含まれるポリマー量は 1%PVA 存在下で得られた生成物に等しくなるように調製を行ったものである(Table 2-3 のコントロール試料とした。

## 2.2.6 X 線回折分析

生成物および乾燥物に含まれるゼオライト Y は常法の粉末 X 線回折によって同定し、定量を行った。測定は粉末 X 線回折装置(RAD-2C、理学電機)を用いて行った。回折に用いた X 線はニッケルフィルターを使用し単色化した  $\text{CuK}_\alpha$  線を用い、加速電圧 30kV、電流 40mA で行った。測定には発散スリット 1deg、散乱スリット 1deg、受光スリット 0.3mm を用い、シンチレーションカウンタにより計測した。測定範囲は  $2 \sim 80^\circ$  とし、ステップ角 0.02deg.およびスキャンスピード  $2.00^\circ / \text{min}$  で走査した。試料はメノウ乳鉢を用いて 200mesh 程度に粉碎したものを装置付属の深さ 0.5mm の充填溝を持つガラス製試料板に充填して測定に供した。生成物中のゼオライト Y 量はポリマーを含む生成物あるいは、乾燥生成物の X 線回折強度から(2-2)式によって求めた。

$$\text{Zeolite Y (\%)} = 100(I_{\text{cry}}/I_s), \quad (2-2)$$

ここで  $I_s$  は標準物質(ZCP-50)からの回折強度であり、 $I_{\text{cry}}$  は生成物の結晶部分からの回折強度である。ここで  $I_{\text{cry}}$  は  $I_{\text{tot}} - I_{\text{amor}}$  に置き換えられ、 $I_{\text{tot}}$  と  $I_{\text{amor}}$  はそれぞれ試料の全回

折強度とアモルファス部分からの回折強度である。回折強度はそれぞれ 331、553、642 および 751 面に相当する  $2\theta = 15.5^\circ$ 、 $23.4^\circ$ 、 $26.8^\circ$  および  $31.2^\circ$  における回折ピークを用いて測定した。それぞれの回折ピーク強度の和は(2-2)式における相対結晶化度の計算に用いられた。本法では4つのピーク強度のみから生成量を評価しているため、その定量精度は $\pm 5\%$ であった<sup>9)</sup>。ここで用いた標準試料は非晶性不純物、例えばケイ酸ナトリウムを少量含むことが SEM 観察から認められた。

### 2.2.7 粒度分布の測定

生成物の粒度分布の測定は、生成物を 0.2wt%ヘキサメタリン酸水溶液中で超音波を 10 分間、7 回照射し分散したものを用いた。同じ試料について 10 回繰り返し測定し、平均値を求めた。

### 2.2.8 反応生成物の SEM 観察

反応生成物の形態観察は、SEM 装置(日本電子 JSM-5400)を用いて加速電圧 20kV で行った。

## 2.3 結果と考察

### 2.3.1 アルカリ処理による PVA の分子量変化

ゼオライト合成に用いる PVA(GM-14)のアルカリ処理による分子量変化を、粘度測定によって検討し、ゼオライト合成過程でのポリマーの分子量変化について考察した。

未処理、処理 I および処理 II の条件で処理された PVA 試料について粘度測定を行い得られた還元粘度  $\eta_{sp}/c$  と濃度  $c$  の関係を Fig. 2-1 に示す。非常によい直線性が得られるが、未処理 PVA の粘度が他の二つの直線に比較して、高い濃度依存を示している。これはけん化度による影響と考えられる。アルカリ処理 I および II を行った試料の直線がほぼ同じ濃度依存性を示すことから、脱アセチル化はゼオライト合成反応の初期過程でも起こることを示唆している。

これらの結果を用いて計算した PVA の分子量を Table 2-2 に示す。アルカリ処理による PVA の分子量の低下はほとんどないことがわかる。また、Table 2-2 に示されるように前処理による分子量の変化があまり見られないことは、完全には脱アセチル化

は起こらないと考えられる。条件 I および条件 II で前処理された PVA の分子量はそれぞれ  $7.8 \times 10^4$  および  $8.1 \times 10^4$  で、すべてのアセチル基が脱アセチル化されたと仮定したときの重合度は 1500 (Table 2-1) 以上の値を持つことになる。このことも、脱アセチル化は不完全であるという結果を支持している。ゼオライト生成過程でのポリマーの主鎖切断は起こらないと考えられる。熟成から結晶化過程でポリマー系では系の粘性はポリマーを含まない系に比べて著しく増加する。結晶化が始まるとポリマーはゼオライト結晶と共沈し、系の粘性はポリマー不在系のそれとほぼ同程度になる。このようなゼオライト生成反応過程において観察される系の著しい粘度変化はポリマーの解重合によらないことがわかった。

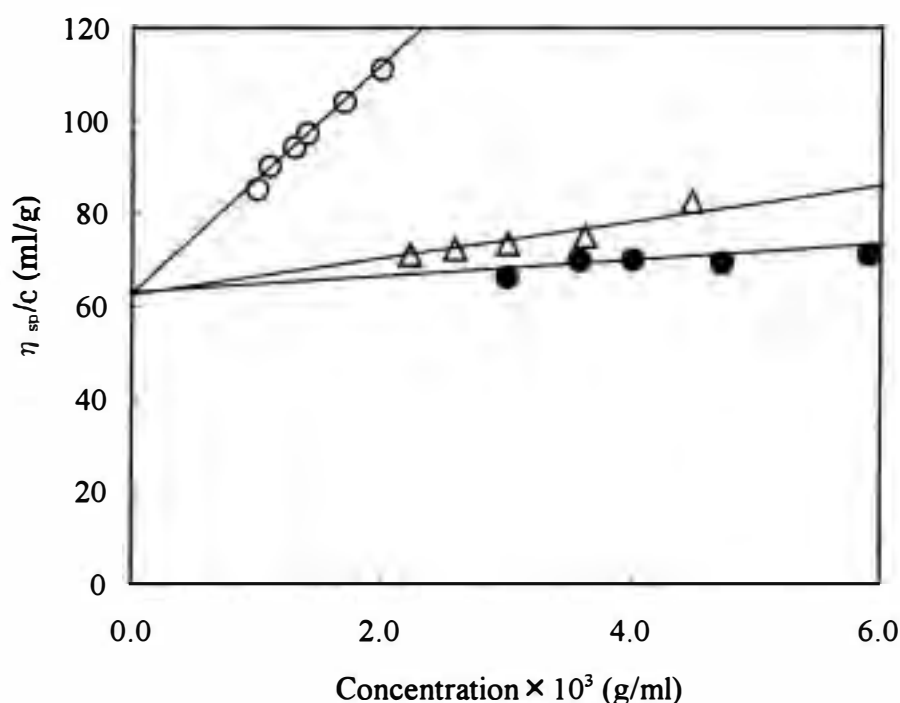


Fig. 2-1 Relationship between reduced viscosity and concentration of poly(vinyl alcohol): (O) PVA (GM-14) (degree saponification, 86.5 -89.0); (Δ) PVA pretreated with an aqueous 0.1M solution at 80°C for 15 h; (●) PVA pretreated with a 0.1M NaOH solution at 25°C for 1 h.

Table 2-2    Results of average molecular weight of poly(vinyl alcohol) pretreated with an aqueous solution of 0.1M NaOH

| Pretreated samples | Treatment coditions |          | [η]  | Molecular weight  |
|--------------------|---------------------|----------|------|-------------------|
|                    | Temp. (°C)          | Time (h) |      |                   |
| Untreated          | —                   | —        | 63.0 | $8.1 \times 10^4$ |
| Treated            |                     |          |      |                   |
| I                  | 80                  | 5        | 61.3 | $7.8 \times 10^4$ |
| II                 | 25                  | 1        | 63.0 | $8.1 \times 10^4$ |

2.3.2    ゼオライトの合成

Fig. 2-2 の a, b, c および d にそれぞれ 1%PVA(試料 A)、1%PVA か焼試料、PVA 不在系(試料 O3)および標準試料の ZCP-50 の XRD 回折図を示し、d の回折パターンに示された数値はそれぞれの回折面を示している。合成に用いたポリビニルアルコールは PVA-HC である。各試料の合成条件を Table 2-3 に示す。単相のゼオライト Y である ZCP-50 の回折角と試料の回折角およびそれらの相対強度がポリマー存在および不在系を問わず一致したことから、これら反応生成物中に含まれる結晶成分はゼオライト Y であると同定された。反応生成物中にはゼオライト Y、非晶性ゼオライト前駆体およびポリマーが含まれている。

Table 2-3 に反応温度を 80℃とし、PVA 存在系および不在系で様々な条件下で合成された反応生成物の結果を示す。Table 2-3 第 4 カラムは反応生成物中の PVA 含量を示している。ポリマー濃度が 1%、3%および 5%の場合、反応生成物に含まれるポリマー含量はそれぞれ 14wt%(試料 A)、32 ～ 36wt%(試料 B1, B2 および B3)および 51wt% (試料 C)であった。これらの値は計算値である 14、36 および 53wt%とほぼ一致しており、ポリマーはすべて反応生成物に含まれていると考えられる。Table 2-3 第 5 カラムに X 線分析によって求めた、か焼生成物のゼオライト Y 含量を示す。A、B3 および C の比較から、反応時間 20 h でか焼物中の含量はほぼすべてゼオライトに変換していることがわかる。試料 B1、B2 および B3 を比較すると、反応時間の増加と共にゼオライト含量が急激に増加し、ポリマー不在系の O1、O2 および O3 でも同様の結果を得た。 Table 2-3 第 6 カラムに反応生成物中のゼオライト Y 含量(収率)を示し、(2-3)式で定義した。

$$[C] = [B](1 - [A]/100), \tag{2-3}$$

ここで[A]および[B]は、それぞれ反応生成物のポリマー量と、か焼生成物中のゼオライト含量である。

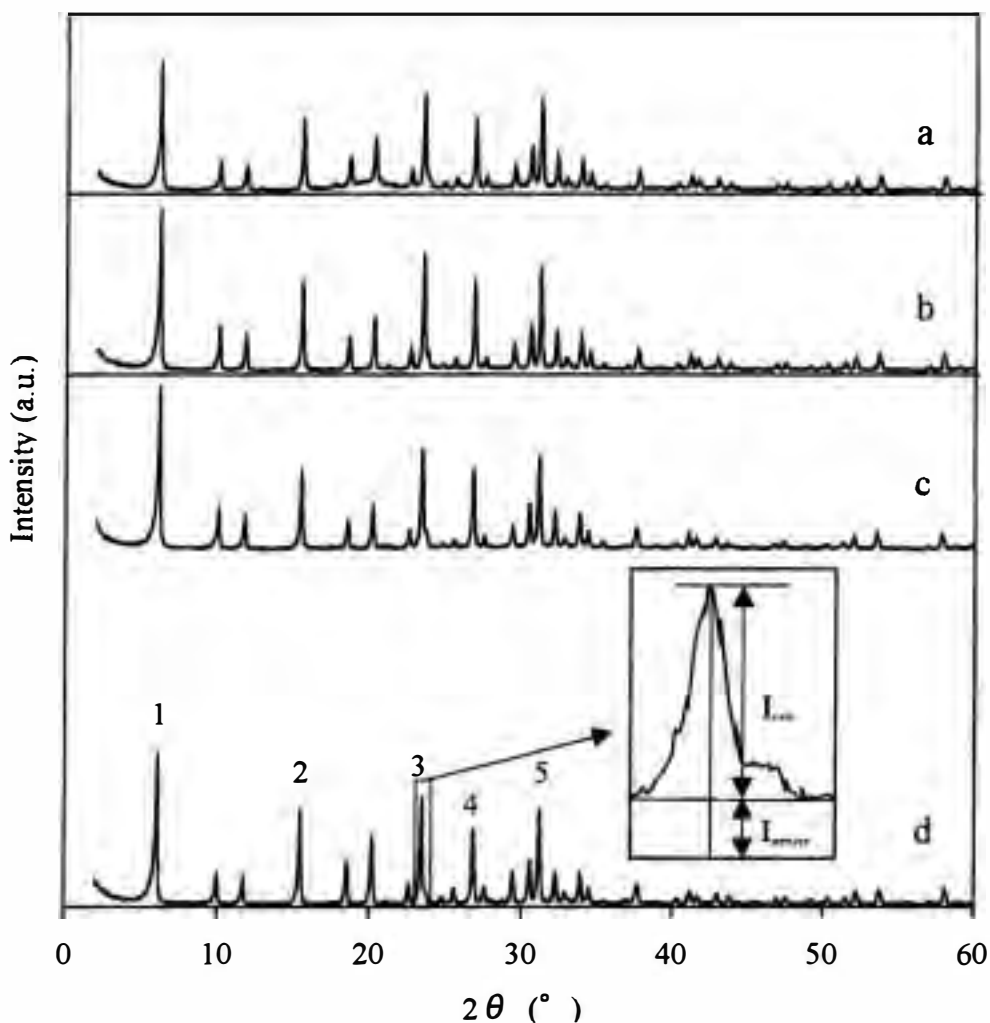


Fig. 2-2 Powder XRD Patterns. (a) sample A, (b) after calcination of sample A, (c) sample O3. Samples and their preparation conditions are shown in Table 3. (d) standard material of zeolite Y(ZCP-50). The intensity diffracted from the latter sample consists of the intensities diffracted from the amorphous ( $I_{amor}$ ) and the crystalline ( $I_{cryst}$ ) parts. As an example, the magnification view of the sharp diffraction peak at  $2\theta = 23.4^\circ$ , which corresponds to 553 plane is shown in the enclosed rectangular region of Fig. 2-2(d). Peaks designated by 1, 2, 3, 4 and 5 represent 111 (cleavage plane), 331, 553, 642 and 751, respectively.

試料 A、B3 および C を比較するとポリマー濃度の増加と共に反応生成物中に占めるゼオライトの割合が低下することがわかる。当然の事ながら、(2-3)式より、収率[C]はポリマー含量[A]が一定であるからゼオライト含量[B]に比例する。B1、B2 および B3 から、か焼生成物中のゼオライト含量の増加に比例して収率が増加することがわかる。

Table 2-3 Results of zeolite Y synthesized in PVA present and absent systems at reaction temperature of 80°C

| Samples               | Reaction conditions |                      | Amount of PVA<br>in reaction product<br>(wt%), [A] <sup>(a)</sup> | Amount of zeolite Y<br>in calcined product<br>(wt%), [B] <sup>(b)</sup> | Yield of<br>zeolite (wt%)<br>[C] <sup>(c)</sup> |
|-----------------------|---------------------|----------------------|-------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|
|                       | Conc. of<br>PVA (%) | Reaction<br>time (h) |                                                                   |                                                                         |                                                 |
| PVA present system    |                     |                      |                                                                   |                                                                         |                                                 |
| A                     | 1                   | 20                   | 14                                                                | 106                                                                     | 91                                              |
| B1                    | 3                   | 5                    | 36                                                                | 0                                                                       | 0                                               |
| B2                    | 3                   | 8                    | 33                                                                | 9                                                                       | 6                                               |
| B3                    | 3                   | 20                   | 32                                                                | 98                                                                      | 67                                              |
| C                     | 5                   | 20                   | 51                                                                | 101                                                                     | 39                                              |
| Polymer absent system |                     |                      |                                                                   |                                                                         |                                                 |
| O1                    | —                   | 5                    | —                                                                 | 0                                                                       | 0                                               |
| O2                    | —                   | 10                   | —                                                                 | 4                                                                       | 4                                               |
| O3                    | —                   | 18                   | —                                                                 | 102                                                                     | 102                                             |

<sup>a</sup> The amount of PVA in reaction product was calculated from the difference between the weights of the products before and after calcination. Here, the weight of reaction product used for this calcination was the weight after subtraction of the amount of adsorbed water from the weight of the sample stored in a desiccator at 60% RH and at 20°C.

<sup>b</sup> Relative amount calculated by equation (2-2).

<sup>c</sup> Yield of zeolite [C] defined by the percentage of the amount of zeolite in reaction product was calculated by equation (2-3).

2.3.3 SEMによる生成物の形態観察

PVA存在系および不在系で反応時間を変化させて合成した生成物のSEM写真をFig. 2-3に示す。使用したポリマーはPVA-HCである。ポリマー不在系、5 h および 10 h(試料 O1 および O2)は非晶性物質であり、18 h(試料 O3)ではほぼすべてが結晶化している。このことは Table 2-3 に示した試料 O3 のか焼生成物中のゼオライト Y 量[B]欄からも明らかである。ポリマー存在系の 5 h(試料 B1)では不在系の場合と異なり微細なアモルファス粒子が観察される。8 h(試料 B2)では微粒子中に直径約 1μm の丸みを帯びた結晶が観察される。さらに 20 h(試料 B3)では、微粒子は消失し結晶のみが観察される。観察の結果、結晶の大きさはポリマー不在系で得られたものより小さいことがわかる。両者の反応過程を比較すると、ポリマー存在系の方が早い段階で結晶が生成される。この結果はポリマーが結晶核生成を助長し結晶生成過程に何らかの影響を及ぼしていることを示唆している<sup>9)</sup>。

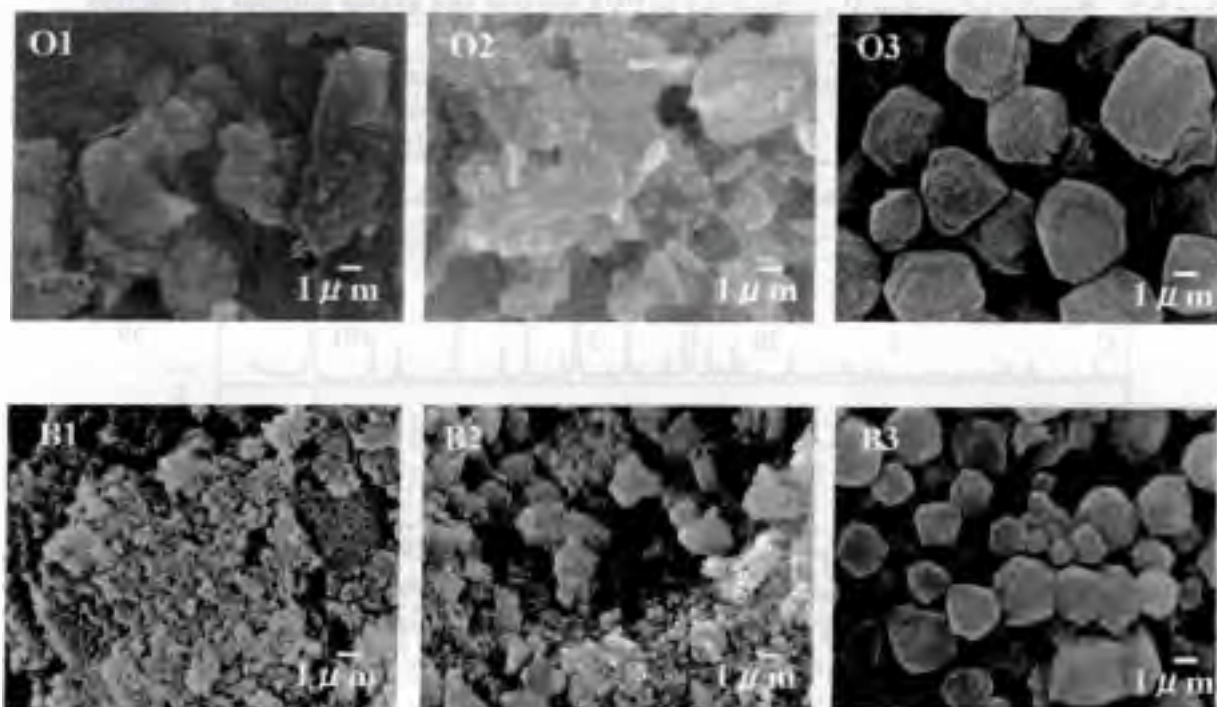


Fig. 2-3 SEM photographs of various samples prepared at 80°C for different reaction times in h: polymer absent system; 5(sample O1), 10(sample O2), 18(sample O3), and PVA present system 5(sample B1), 8(sample B2), 20(sample B3). Reaction conditions for preparation of these samples are shown in Table 2-3.

#### 2.3.4 か焼条件とゼオライトYの熱安定性

ゼラチン存在下での合成<sup>4)</sup>では生成物を洗浄することによってゼラチンを取り除くことが出来た。これは高アルカリ条件下での生成過程でゼラチン分子が加水分解され、低分子化したためと考えられる。しかし、PVA 添加系では反応後洗浄によるだけではホモポリマーを除去することが出来なかった。そこで反応生成物をか焼し、ゼオライト結晶を崩壊させることなしに PVA を除去することが可能であるかどうかを検討した。

ゼオライト Y 結晶が PVA の燃焼により構造破壊されていないかを調べるために、ゼオライト Y の熱安定性を X 線回折法によって検討した。結晶化度 100%のゼオライト Y を 600°C から 900°C までの温度範囲で所定温度、1 時間加熱燃焼を行った。600°C と 700°C では回折強度の変化は認められなかったが、800°C から回折強度が減少し始め、900°C になると結晶は壊れ、完全に非晶質となった。この結果は従来報告されたゼオライト Y の分解温度<sup>10)</sup>と同様であった。

Fig. 2-4 に、3%ポリビニルアルコール(PVA-HC)存在系で 80°C、15 h の反応で得られ

たゼオライト Y の反応生成物およびか焼生成物の SEM 写真を示す。反応生成物には、不定形のポリマーの存在が観察されるが、600℃、24 h か焼させたものにはその存在が認められない。また、Table 2-4 に、SEM 観察に用いられた試料と同じ試料について元素分析を行った結果を示す。PVA の主元素である炭素の値が検出限界以下のため、ポリマーやポリマー分解生成物が存在しないことがわかる。以上のことからポリマーを完全に除去するためのか焼条件は 600℃、24 h で十分であることがわかった。以後の実験で得られた生成物はこの条件で加熱処理を行った。

ポリマー存在系および不在系で得られたゼオライト Y の粒度分布について測定を行った結果を Fig. 2-5 に示す。市販のゼオライトである ZCP-50 では 0.34 ~ 42.21μm と幅広く、平均粒径は 4.71μm であった。これに対して、PVA 存在系の粒度分布は狭く、か焼 PVA 存在系生成物の平均粒径は 1.16μm と小さく、均一・微細なゼオライト Y 結晶が生成することがわかった。

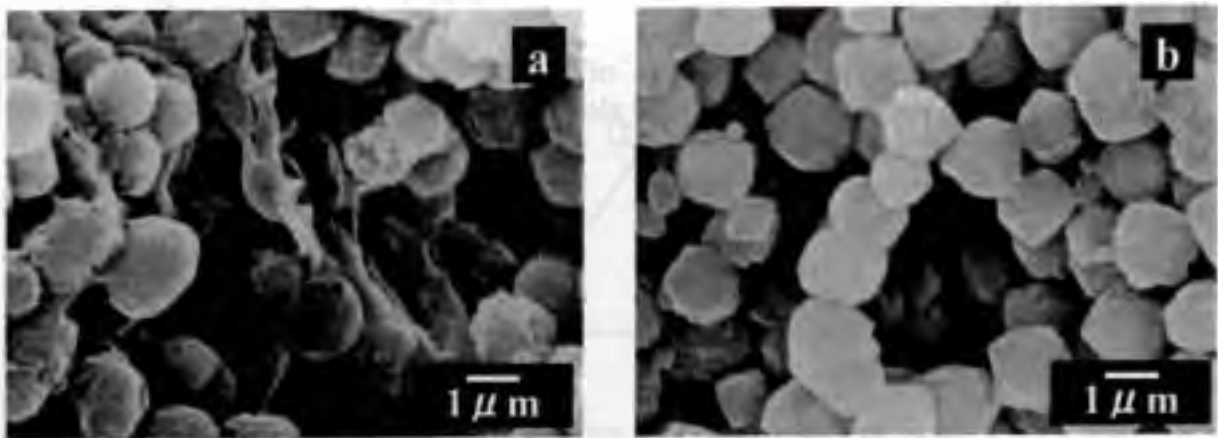


Fig. 2-4 SEM photographs of zeolite Y synthesized in the presence of poly(vinyl alcohol) (a) and the zeolite Y after calcination for 24 h at 600 °C in air (b). Bars indicate 1 μm.

| Table 2-4 Results of elemental analysis for material synthesized in the presence of 3% poly(vinyl alcohol) and the material after calcination for 24 h at 600℃ |       |       |       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| Samples                                                                                                                                                        | C (%) | H (%) | N (%) |
| Material synthesized in the presence of PVA－HC                                                                                                                 | 13.84 | 4.20  | 0.00  |
| Material after calcination                                                                                                                                     | 0.00  | 2.49  | 0.00  |

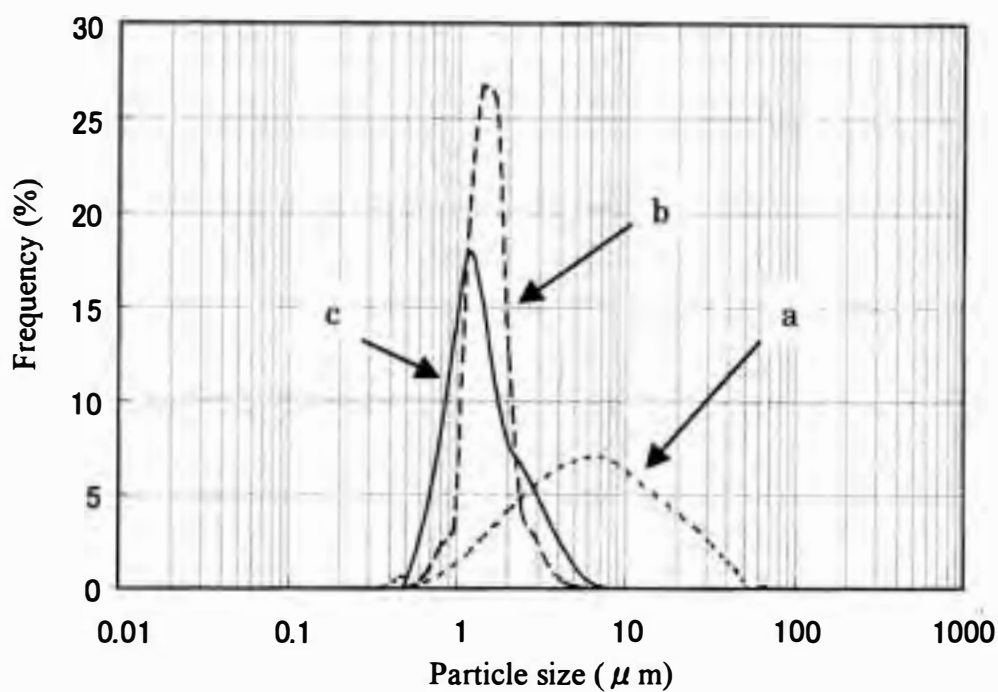


Fig. 2-5 Particle size distribution of commercial zeolite Y (a) and zeolite Y synthesized in the presence of poly(vinyl alcohol) (b) and the zeolite Y after calcination for 24 h at 600°C in air (c).

2.3.5 ポリマー不在系におけるゼオライトYの生成

ポリマー不在系においてはゼオライト Y が単相として生成し、その生成量と反応時間との関係を Fig. 2-6 に示す。反応温度が高くなるにつれ、誘導期が短くなり、反応温度 90、80、70℃においてそれぞれ約 7、10、20 h であった。また、結晶化速度も反応温度の上昇と共に高くなることがわかる。

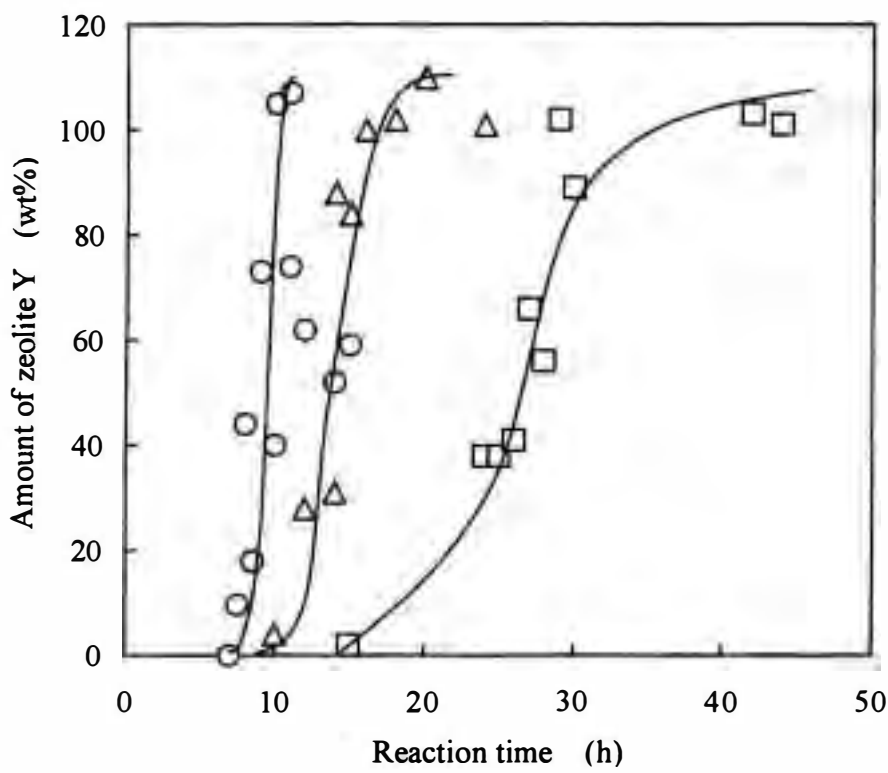


Fig. 2-6 Variation of amount of zeolite Y in solid phase vs. reaction time in the absence of polymer at different temperatures in °C: (○) 90; (△) 80; (□) 70.

2.3.6 ゼオライトYの生成量に及ぼす PVA 添加の効果

PVA のけん化度の差異がゼオライト Y の生成にどのように影響するかを検討するため、けん化度の異なった種々の PVA 存在下で合成を行った。種々の PVA 存在系においてもゼオライト Y が単相として生成した。Table 2-5 は、反応条件 80℃、15 h で得られたゼオライト Y の生成量を示す。この結果から、重合度が同程度の PVA 試料で比較すれば、けん化度が高いと生成量が高いことがわかる。ここで生成量が極端に高い 130%が得られ、X 線による精度を超えている。これは実験方法で指摘したよう

に標準試料の純度や試料の充填方法などが影響していると思われるが、明らかではない。粘度測定で明らかにされたように PVA の側鎖部分の加水分解を伴う複雑な系での結晶の生成について高分子効果を議論するのは困難であるので、以後、けん化度の高い PVA 試料の一つである PVA-HC および PVA-105 を用いて実験を行うこととする。

Table 2-5 Percentage of zeolite Y in solid phase synthesized in the presence of various kinds of poly(vinyl alcohol) at 80°C for 15 h<sup>a)</sup>

| PVA     | Degree of saponification (mol%) | Degree of polymerization | Zeolite Y in solid phase (wt%) |
|---------|---------------------------------|--------------------------|--------------------------------|
| GM-14   | 86.5 ~ 89.0                     | 1000 ~ 1500              | 91                             |
| GL-05   | 86.5 ~ 89.0                     | < 1000                   | 100                            |
| NM-14   | > 99.0                          | 1000 ~ 1500              | 116                            |
| NL-05   | > 98.5                          | < 1000                   | 130                            |
| PVA-105 | 98.5                            | 260                      | 62                             |
| PVA-HC  | 99.0                            | 1700                     | 106                            |

<sup>a)</sup> Concentration of polymer : 3%.

ポリマーの添加がゼオライト Y の生成量にどのような影響を及ぼすのか、低分子モデル化合物や分子量の異なった PVA を用いて合成したゼオライト Y の生成量について比較検討を行った。PVA の低分子モデル化合物としてグリセリンを用いた。Table 2-6 は反応温度 80°C におけるゼオライト Y 生成量を示す。分子量 75,000 の PVA-HC を添加した場合、約 100%を示し、11,000 の PVA-105 で 62%となり、グリセリンにおいてはゼオライト Y の生成量は極端に減少していることがわかる。これらのことから、ゼオライト Y 生成はポリマーと類似した構造を持つ低分子化合物の添加によって、むしろ生成量は減少することがわかる。ポリマー存在による生成量の増加は、添加物の化学構造によるよりはポリマーの粘性効果に依存していると考えられる。

PVA-HC および PVA-105 存在系における反応温度 80°C、15 h におけるゼオライト Y 生成量と PVA 濃度との関係を Fig. 2-7 に示す。ポリマー不在系の場合、生成量は 85%であるが(Fig. 2-5)、PVA-HC を添加することによりゼオライト Y 生成量は増加する。しかし分子量の低い PVA-105 の場合、生成量はポリマー不在系よりむしろ低いことがわかる。これらのことから OH 基を持つ物質の添加は、ゼオライトの生成を抑制する方向に作用するが、系の粘性の増加はゼオライトの結晶化を促進すると考えられる。従ってゼオライトの生成速度はポリマーの側鎖 OH 基の量と系の粘性によって決まる

と思われる。また、いずれもポリマー水溶液濃度 2 ～ 3% 付近において生成量の極大を示していることがわかる。このことは、3% 付近では多数の核が形成されやすく、結晶化度が高くなる。それ以上の濃度になるとポリマーの粘性効果よりも、むしろポリマーの側鎖である OH 基の濃度増加により、結晶化が妨げられると考えられる。

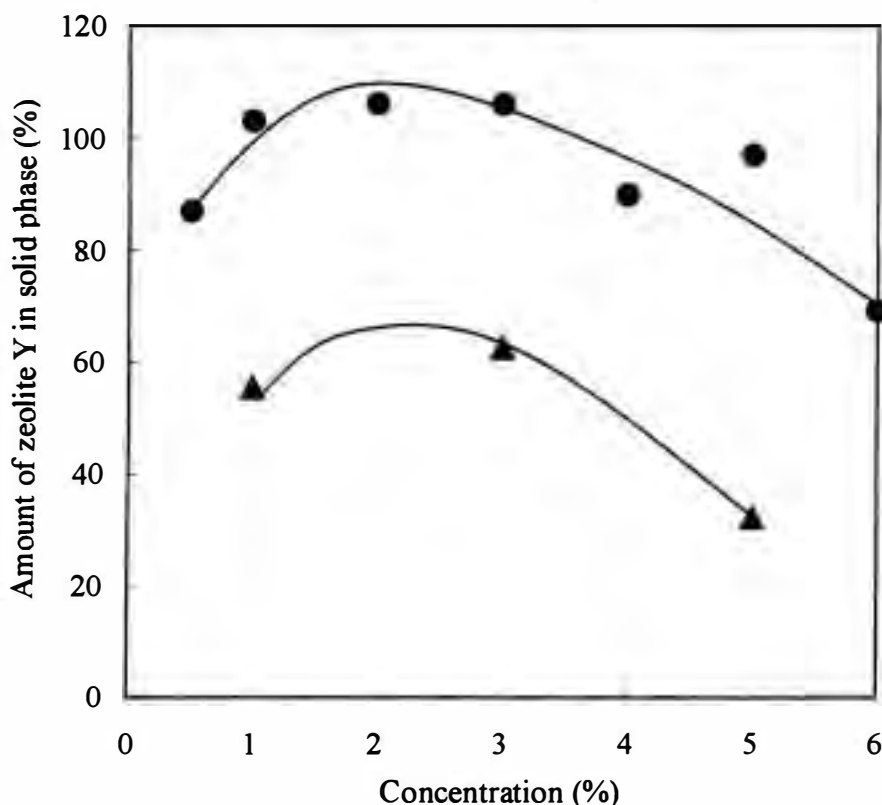


Fig. 2-7 Amount of zeolite Y in solid phase vs. concentration of PVA-HC (●) and PVA-105 (▲). Reaction conditions: 80°C, 15 h.

### 2.3.7 反応生成物中のゼオライト Y の格子定数

PVA 存在系で得られた生成物中のゼオライト Y の格子定数について検討し得られた結果を Table 2-7 に示す。格子定数は 2.4801 ～ 2.4853nm の範囲にあり、PVA の濃度と共にわずかではあるが大きくなる傾向にある。Dempsey et al.<sup>11)</sup>は、ゼオライト結晶中の Al 原子配列はランダムではなく規則的な Al→Si 置換が起きており、フォージヤサイト型ゼオライトの格子定数と Si/Al 比には直線的な比例関係があることを報告している。彼らは格子定数 2.4900nm 以上が X 型、2.4800nm 以下が Y 型および 2.4800 ～ 2.4900nm が中間型であることを実験的に見出している。今回実験で得られた試料はゼオライト Y の範囲<sup>10)</sup>にあるが、ゼオライト X に近い値であり、Dempsey et al.の

報告した中間相のそれに相当する結果であった。格子定数がゼオライト X に近い値をとるところではポリマー濃度が増加するにつれて結晶化速度が緩やかになる。この現象はこの範囲においてケイ酸イオンよりもアルミン酸イオンの方がゼオライト骨格に取り込まれやすくなることを意味する。

Table 2-7     Unit cell parameters of zeolite Y synthesized in the presence of PVA-HC at 80°C for 15 h

| Conc. of PVA (%) | Crystallization (%) | Unit cell parameter (nm) |
|------------------|---------------------|--------------------------|
| 0                | 84                  | 2.4813(2)                |
| 0.5              | 87                  | 2.4804(1)                |
| 2                | 106                 | 2.4834(2)                |
| 4                | 90                  | 2.4853(3)                |
| 6                | 70                  | 2.4850(2)                |

### 2.3.8 PVAーゼオライト複合体およびゼオライトの結晶生成メカニズム

核生成および結晶成長に及ぼすポリマーの効果について、動力的に検討を行った。Fig. 2-8 に 1%、3%PVA-HC 存在系およびポリマー不在系の、反応温度 80℃における反応時間とゼオライト Y 生成量の関係をまとめて示したが、いずれの系でも反応時間に対する結晶の生成量は S 字曲線に沿って増加していることがわかる。誘導期間を過ぎ、続く成長段階では、その傾きはすべての系でほぼ同じであり、見かけの結晶化速度が等しいことがわかる。Fig. 2-9a と 9b に 3%PVA 存在系およびポリマー不在系におけるゼオライト Y 生成量と反応時間との関係を示す。反応温度が高くなるにつれ誘導期が短くなり結晶化速度が速くなることがわかる。いずれの温度でも結晶化速度は S 字曲線に沿って増加し、高温側では短時間で反応が完結する。

ゼオライトの水熱合成で結晶化速度がゼオライト生成量の一次に比例するとする (2-4)式が Hsu<sup>12)</sup>によって提示されている。

$$\frac{dZ}{dt}=kZ, \tag{2-4}$$

ここで、Z は時間 t におけるゼオライトの生成量で、k は反応速度定数である。Fig. 2-9 に示すようにポリマー存在下でも同様な曲線を示すことから(2-4)式を適用して解析を行った。

(2-4)式から(2-5)式が得られる。

$$\ln Z = -kt + \ln Z_0, \tag{2-5}$$

ここで Z<sub>0</sub> は時間 t = 0 におけるゼオライトの生成量である。

Fig. 2-10a および 10b に(2-5)式に従って  $\ln Z$  と  $t$  の関係を示す。いずれの温度においても良い直線関係が得られ、(2-5)式に従って反応が進行していることがわかる。直線の傾斜から結晶化の反応速度定数  $k$  を求めた。

Fig. 2-11 に PVA 存在系のアレニウスのプロットを示す。ここで  $T$  は絶対温度であ

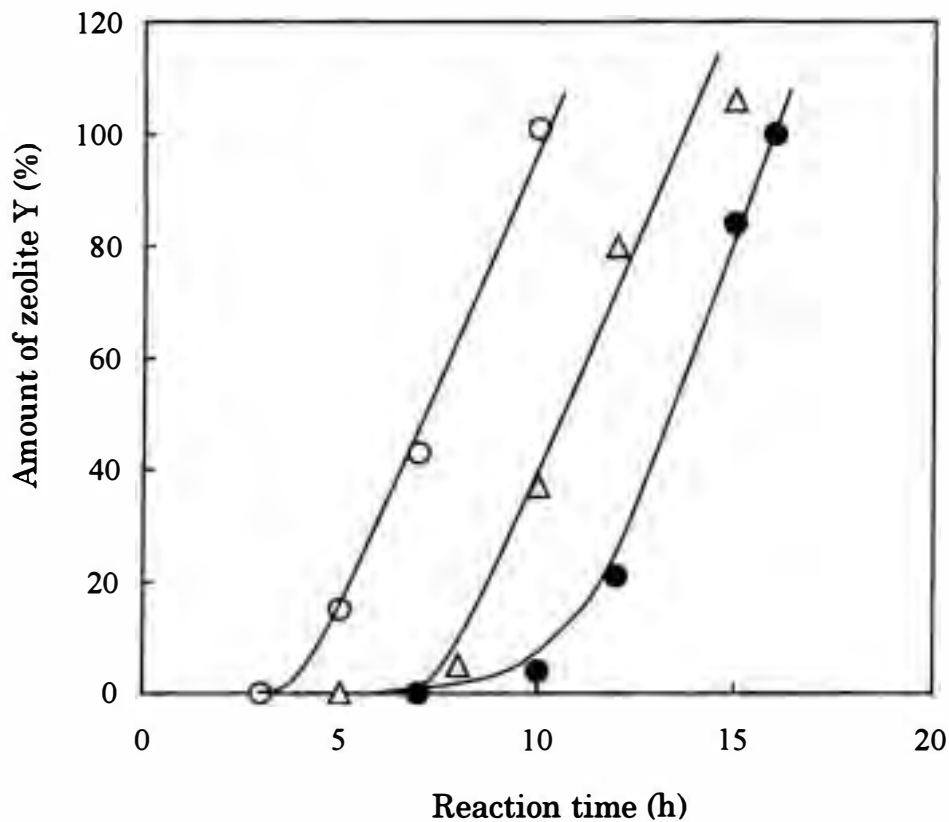


Fig. 2-8 Relationship between the amount of zeolite Y in calcined products and reaction time at the temperature of 80°C and at different PVA concentrations: (△) 1% PVA, (○) 3% PVA, (●) polymer absent system. Calcination: 600°C, 24 h.

る。 $\ln k$  と  $1/T$  は良い直線関係を示すことがわかる。一方、核生成の速度定数に関しては Hsu<sup>16)</sup>の考察がある。結晶核の生成量が最大値を取るときから結晶の成長が始まり、その最大値は反応温度が変化しても同じであると仮定し、誘導期の時間の逆数を核生成速度定数と考えた。また、核生成の活性化エネルギーを求める方法が Hsu<sup>12)</sup>によって提案された。そこでこの方法を Fig. 2-10 の直線を  $\ln Z = 0$  の  $t$  軸に外挿して求めた各反応の誘導期に対して適用し、核生成の活性化エネルギーを求めた。各温度における誘導期の時間の逆数と  $1/T$  の関係を Fig. 2-11 に併せて示す。

Fig. 2-11 の直線の傾斜からアレニウスの式を用いて結晶核生成および結晶化の見かけの活性化エネルギーを計算し Table 2-8 に示す。PVA 存在系の核生成と結晶化の見

かけの活性化エネルギーはそれぞれ 72.0 kJ/mol と 75.4 kJ/mol であった。一方、ポリマー不在系では、それぞれ 69.5 kJ/mol と 81.6 kJ/mol であった。いずれの系でも両者はほぼ同程度の値を示し、結晶核生成速度と結晶化速度はポリマーの存在によって

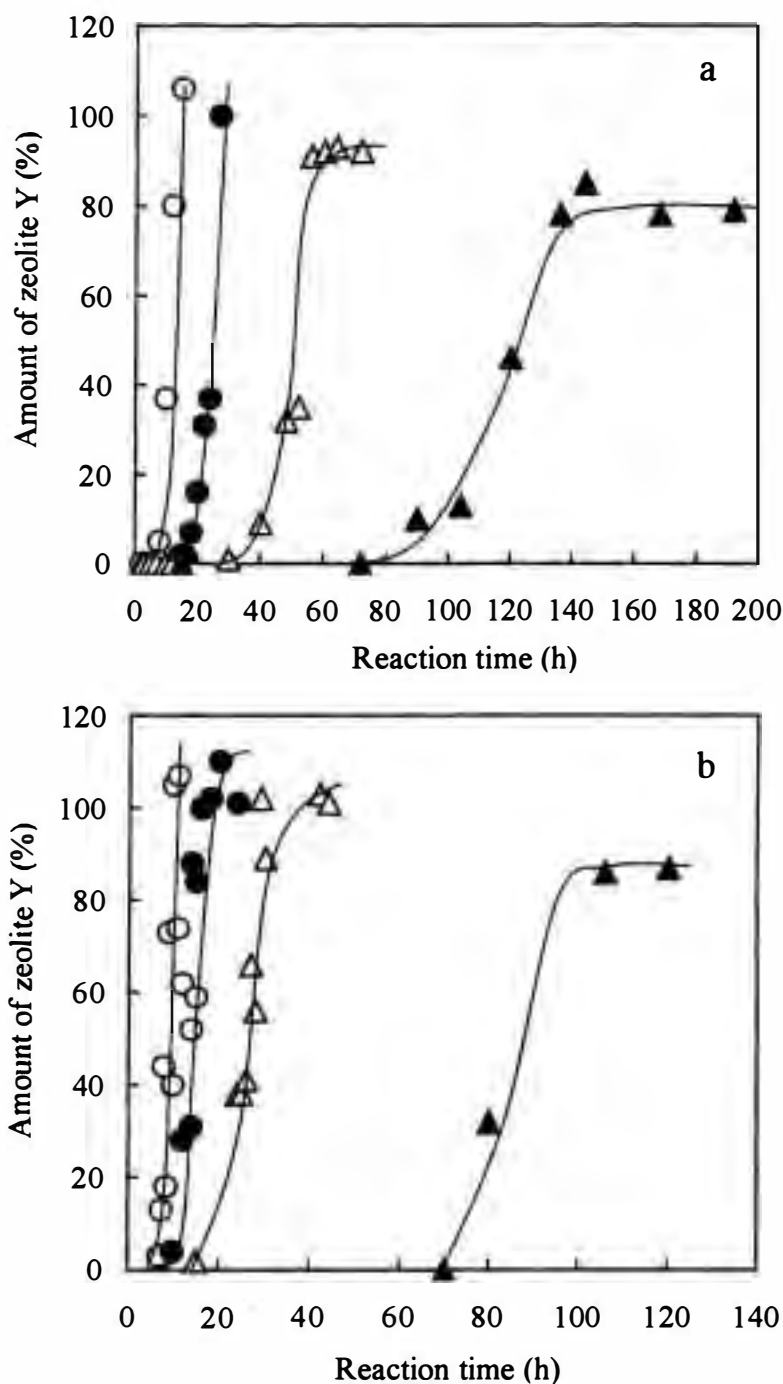


Fig. 2-9 Relationship between the amount of zeolite Y and reaction time at different temperatures in °C: (▲) 60, (△) 70, (●) 80, (○) 90. Reaction conditions: (a) 3% PVA; (b) absence of polymer.

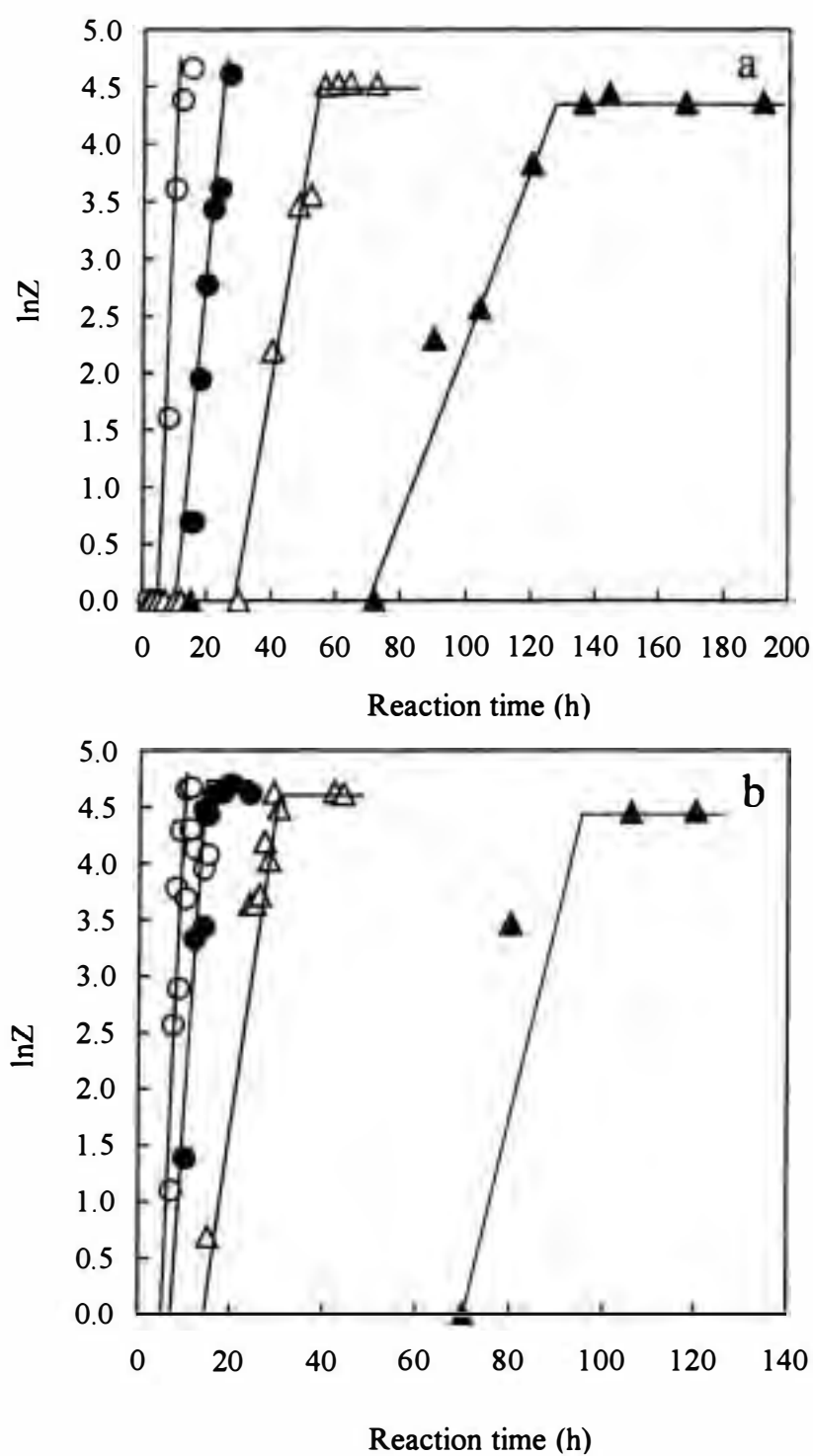


Fig. 2-10  $\ln Z$  versus  $t$  at different temperatures in °C: (○) 90, (●) 80, (△) 70, (▲) 60. Reaction conditions: (a) 3% PVA; (b) absence of polymer.

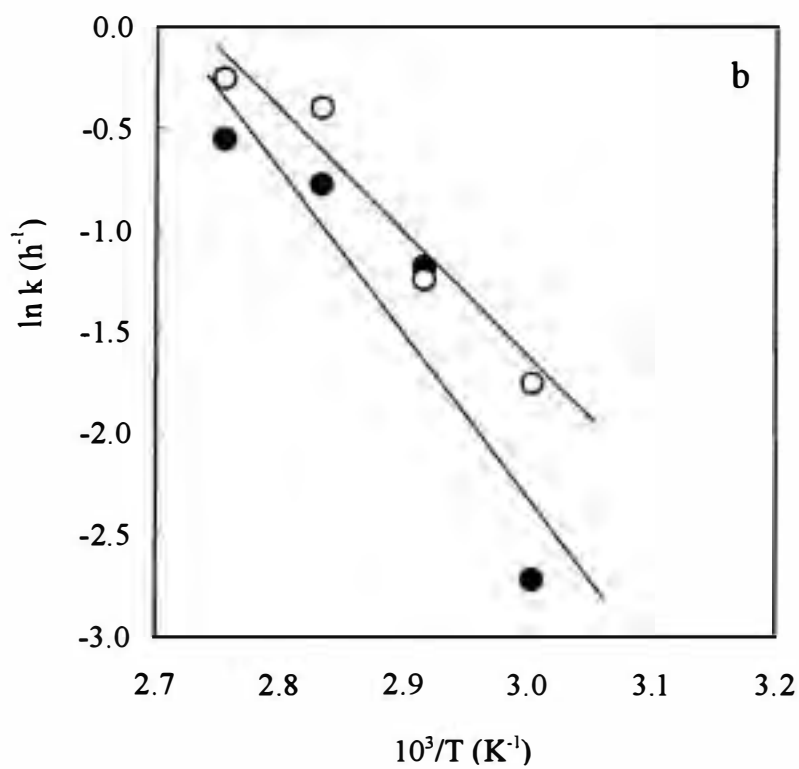
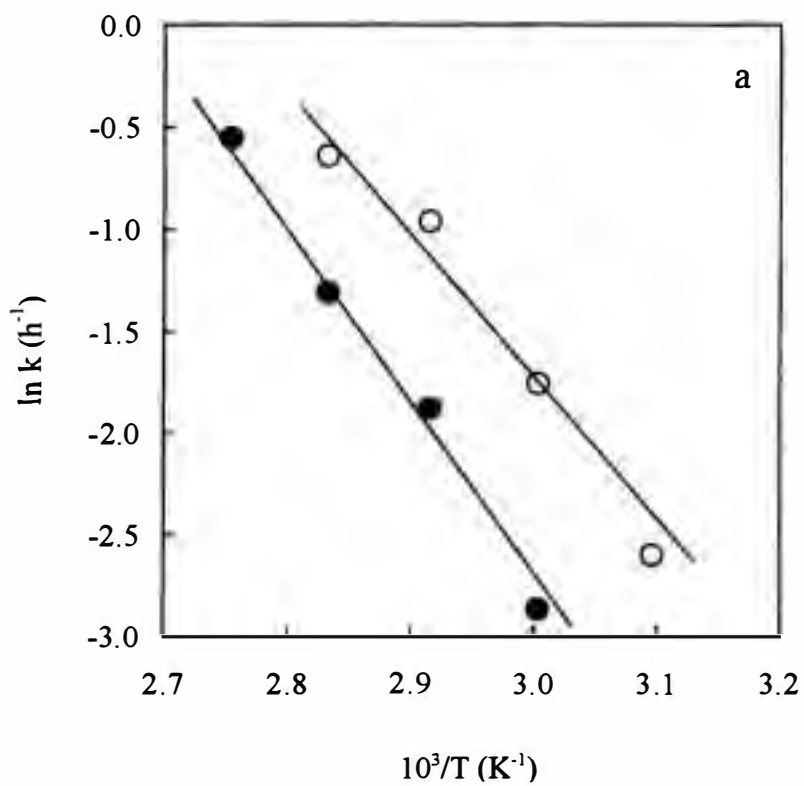


Fig. 2-11 Relationships between  $\ln k$  and  $1/T$ : (○) crystallization, (●) nucleation. Reaction conditions: (a) 3% PVA; (b) absence of polymer.

Table 2-8 Apparent activation energies of nucleation and crystallization of zeolite in PVA present and absent systems

| Reaction system applied       | Nucleation,<br>$E_n$ (kJ/mol) | Crystallization,<br>$E_c$ (kJ/mol) |
|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Polymer present <sup>a)</sup> | 72.0                          | 75.4                               |
| Polymer absent <sup>b)</sup>  | 69.5                          | 81.6                               |

<sup>a</sup> 3%PVA; temperatures: 60, 70, 80, 90°C.

<sup>b</sup> Temperatures: 70, 80, 90°C.

影響されないことがわかる。換言すれば、温度効果はほとんどないと言える。Fig. 2-8に見られるようにポリマー存在による核生成速度の増加は、ポリマーの粘性効果によってケイ酸イオンやアルミン酸イオンの部分的な過飽和状態がポリマー鎖の絡み合いにより実現しやすくなり、核生成時間が短縮されたためと推測される。これに関して、核生成は溶液相のケイ酸イオンやアルミン酸イオンが過飽和状態になったところから開始されていることがポリエチレングリコール存在系でも報告されている<sup>4, 11)</sup>。

## 2.4 結論

本研究から、中性ポリマーである PVA 存在下でゼオライト Y の合成を行うことによって、得られるゼオライト結晶は従来法より粒子径が小さく、粒度分布が狭いことがわかった。

ゼオライトーポリマー複合体には水で抽出されるようなポリマーはほとんどなく、ポリマーは安定化された状態で存在しているが、ポリマー含量が 32%の複合体には抽出されるホモポリマーが存在した。

ポリマー存在下でのゼオライト合成反応では結晶成長が開始されるまでの誘導期間が短縮されることから、ポリマーは結晶核生成を助長する事が示された。また、合成反応時に PVA が分解し、低分子化することがないこともわかった。これらのことから、ポリマーの粘性効果によりケイ酸イオンやアルミン酸イオンの溶液中での部分的な過飽和状態が実現しやすくなったことによると推論した。ポリマーの存在によっても反応速度に対する温度効果はないことがわかった。

## 2.5 参考文献

- 1) R. J. Arganger, D. H. Olson, and G. R. Landolt South Africa Pat., 68/1973 (1968).
- 2) M. Morris, A. G. Dixon, A. Sacco, Jr., and R. W. Thompson, ZEOLITES, **13**, 113 ~ 121 (1993).
- 3) P. P. E. A. D. Moor, T. P. M. Beelen, R. A. Santen, K. Tsuji, and M. E. Davis, Chem. Mater., **11**, 36 ~ 43 (1999).
- 4) Y. Goto, H. Saegusa, and K. Koizumi, Synthesis of microporous materials, vol. I "Molecular Sieves" (M. L. Occelli and H. E. Robson, eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, 31 ~ 41 (1993).
- 5) G. J. Myatt, P. M. Budd, and C. Price, Zeolites, **14**, 190 ~ 197 (1994).
- 6) F. E. Bailey, and L. G. Ihof Jr., J. Polym. Sci., **32**, 517 ~ 518 (1958).
- 7) 松本昌一, 大柳康治, 高分子化学, **17**, 191 ~ 196 (1960).
- 8) 後藤義昭, 高橋昌秀, 新井幸三, 粘土科学, **34**, 213 ~ 220 (1995).
- 9) M. Yoshida and Y. Goto, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, **13**, 326 ~ 335 (2006).
- 10) D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, 191, 493 ~ 497, 176 ~ 177 (1974).
- 11) G. Dempsey, H. Köhl, and D. H. Olson, J. Phys. Chem., **73**, 387 ~ 390 (1969).
- 12) A. C. T. Hsu, AIChE Journal, **17**, 1311 ~ 1315 (1971).

## 第三章 中性ポリマーであるポリビニルアルコール-ゼオライト Y 複合体の生成とその複合体のキャラクタリゼーション

### 3.1 はじめに

近年、無機物と有機物を分子レベルもしくは部分的に混合することにより複合体を得て、その機械的、化学的および物理的性質をコントロールする試みが盛んに行われている。ゼオライトとポリマーの混合物を得るには、ゼオライトとポリマーを物理的に混合しゼオライト表面にポリマーを吸着させる方法<sup>1, 2)</sup>、ゼオライトにモノマーを吸着させ重合開始剤を用いてゼオライト内部および表面でポリマー化し生成物を得る方法<sup>3, 4)</sup> などがある。

第三章では第二章で合成した生成物中に含まれるポリマーがどのような熱特性を持ち、ゼオライト Y 結晶と相互作用を行っているかについて検討を行った。

### 3.2 実験方法

#### 3.2.1 合成方法

試料および試薬は第二章の 2.2.1 と同じものを用いた。系中に添加する PVA として PVA-HC を用いた(第二章 Table 2-1)。合成は第二章 2.2.3 の合成方法と同様に行った。

得られた試料は 60% RH に保ったデシケータ内で平衡水分量 10% に調湿保存してから重量を測定した。その後、この試料をか焼処理、X 線分析、SEM 観察、熱測定および質量分析に供した。

#### 3.2.2 反応生成物のか焼処理

調湿された反応生成物を 600℃、24h 空気中でか焼して PVA を除去した<sup>7)</sup>。得られたか焼生成物を 60% RH に保ったデシケータ内で平衡水分率 10% に調湿保存してから、重量を測定した。その後、この試料を X 線分析、SEM 観察および熱分析に供した。

#### 3.2.3 対照試料(コントロール)の調製

PVA 存在系試料のコントロールとして、PVA とゼオライト Y の混合物を調製した。

ここで用いたゼオライトは 1%PVA 系で合成され、か焼したものを使用した。最初、100ml のガラス製ビーカーに 0.18g の PVA を取り、20ml の温水を加えて 1.00g のゼオライト Y か焼物(水分率 10.0%)を投入し、攪拌分散し混合した。この混合溶液をガラス板上にキャストし、室温で風乾しコントロール試料を得た。なお、この試料中に含まれるポリマー量は 1%PVA 存在下で得られた生成物に等しくなるように調製を行ったものである(第二章 Table 2-3 の試料 A、カラム 4 参照)。こうして作製した試料をコントロール試料とした。

### 3.2.4 反応生成物の SEM 観察、熱測定および質量分析

反応生成物の形態観察は、SEM 装置(日本電子 JSM-5400)を用いて加速電圧 20kV で行った。

熱重量-示差熱分析(TG-DTA)は、熱重量-示差熱分析(島津 Thermal analyzer DT-30)を用いて空気および窒素気流中で行い、流量は 60ml/min とした。白金製の試料パンを用い、昇温速度 10°C/min、温度範囲 30 ~ 600°Cで測定を行った。

質量分析は質量分析計(島津 QP-1000)を用いた。直接導入法によりヘリウム雰囲気下で  $1 \times 10^{-6}$  Torr ( $133 \times 10^{-6}$  Pa)下、昇温速度 10°C/min、温度範囲 30 ~ 300°Cで行った。

### 3.2.5 反応生成物の BET 測定

窒素吸着測定には ASAP2000(島津)を用いて BET 式からマイクロポア領域およびメソポア領域における比表面積と細孔容量を計算した。試料は 150°C、4Torr(533Pa)の減圧下で乾燥したものをを用い、測定は相対圧 0.014 ~ 1.000 の範囲で行った。分析はマイクロポア領域(0.4 ~ 2nm)とメソポア領域(2 ~ 80nm)に分けて行った。

### 3.2.6 反応生成物の FT-IR 測定

測定前に試料を 80°Cに保った温風乾燥機内に 24h 以上放置し乾燥した。この試料を湿度 60% RH、温度 20 h に保ったデシケータ内に平衡水分率 10%となるまで放置した。

FT-IR 測定は JASCO FT-IR-5000(日本分光)を用いて KBr ディスク法により行った。あらかじめ調湿した試料と KBr の粉末をメノウ乳鉢を用いて粉碎し均一に混合した。この粉末を用いて KBr ディスクを作成し、ディスク内の物理吸着水を除去するため

80℃に保った乾燥機内に 24 h 静置し、その後直ちに湿度 60% RH に保ったデシケータ内で平衡水分率 10%に調湿保存した。測定直前にデシケータ内から試料を含む KBr ディスクを取り出し、五酸化ニリンを用いてあらかじめ乾燥させておいた IR 測定装置内にセットし、直後に測定を行った。測定は  $2.5 \sim 25\mu\text{m}$  ( $4000 \sim 400\text{cm}^{-1}$ ) の範囲で、分解能  $0.8\text{cm}^{-1}$  で行った。

### 3.3 結果と考察

#### 3.3.1 反応生成物の熱特性

PVA ホモポリマー試料、PVA 存在系および不在系で得られた反応生成物および対照試料(コントロール)について空気気流下で TG 測定を行った結果を Fig. 3-1 に示す。測定に用いた試料はすべて第二章で作製したものである。PVA ホモポリマーの熱分解は Tsuchiya and Sumi<sup>13)</sup>により詳細な報告が行われている。PVA ホモポリマー(曲線 f)では  $110 \sim 230^\circ\text{C}$  に緩やかな重量減少が観察され、 $230 \sim 400^\circ\text{C}$  に急激な重量減少が見られる。また、 $400 \sim 470^\circ\text{C}$  では再び重量減少が観察される。この重量の減少挙動は Tsuchiya and Sumi の結果とほぼ一致している。 $110 \sim 230^\circ\text{C}$  の重量減少は PVA 中に含まれる水の脱離反応であり、 $230 \sim 400^\circ\text{C}$  では脱水分解を伴う熱分解であると考えられている。また、 $400^\circ\text{C}$  付近からの重量減少は熱分解反応によって生じた生成物の分解によるものであると考えられる。ポリマー不在系で合成されたゼオライト(試料 O3、曲線 a)では  $50 \sim 200^\circ\text{C}$  に水の脱離による重量減少が観察され、以後の重量は  $600^\circ\text{C}$  まで一定で推移する。ポリマー存在系で合成された 1%PVA(試料 A、曲線 b)では  $30 \sim 200^\circ\text{C}$  に水の脱離による重量減少が観察され、引き続いて  $270^\circ\text{C}$  に脱水反応による急激な重量減少が起こり、これに続いて  $400^\circ\text{C}$  から  $500^\circ\text{C}$  までに熱分解反応によって生じた生成物の分解による緩慢な重量減少が認められる。PVA ホモポリマー試料の脱水反応温度( $230^\circ\text{C}$ )と比較して約  $40^\circ\text{C}$  高温側にシフトしていることがわかる。3%PVA(試料 B3、曲線 c)および 5%PVA(試料 C、曲線 d)でも脱水分解反応は 1%PVA とほぼ同じ温度で起こる。ポリマー濃度が増加するに従い重量減少量も増加する。残渣重量についても同じ傾向にあるが曲線 d で示される 5%PVA(試料 C)の重量が第二章 Table 2-3 のデータから推定されるよりも小さいが、これは反応生成物中に含まれる PVA 成分の分布の不均一性によっていると思われる。コントロール試料(曲線 e)では PVA の脱水分解反応による重量減少が  $270^\circ\text{C}$  付近に観察される。これは PVA 存在系の試料と同じ脱水分解温度である。このことからゼオライトの存在はポリマーの脱水分解温度を空

気中では約 40℃上昇させることがわかる。

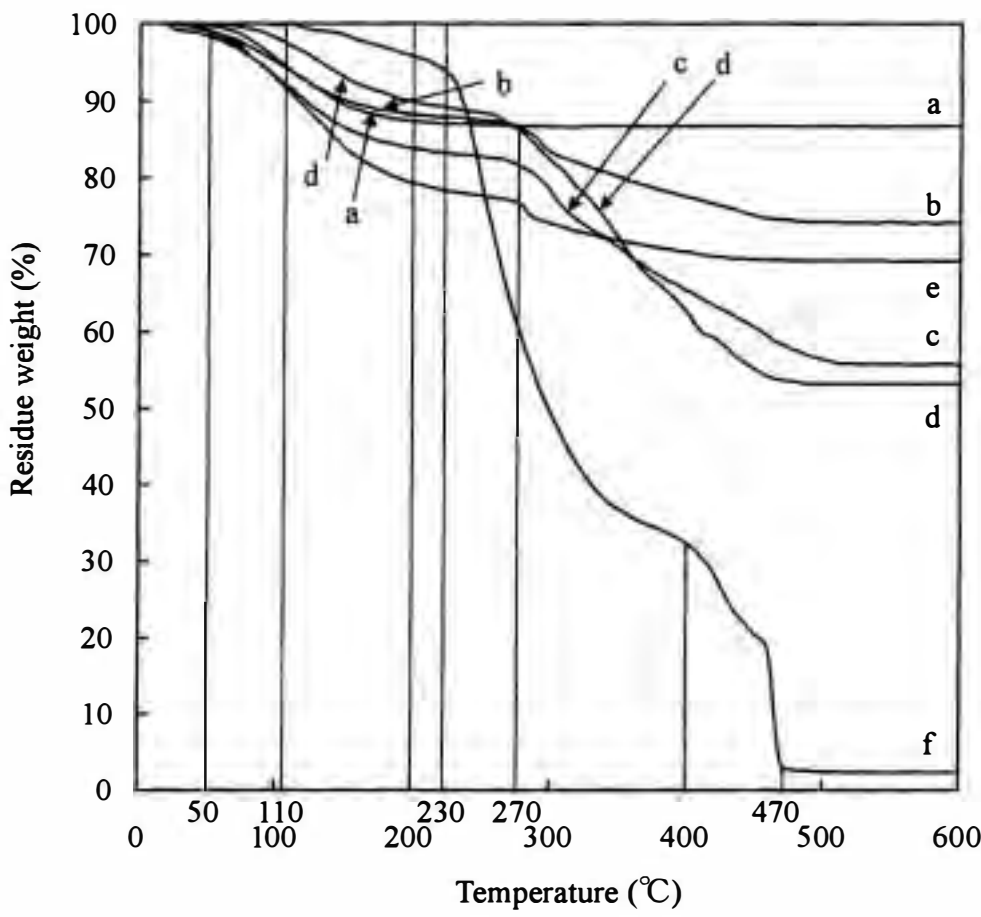


Fig. 3-1 Thermogravimetric curves of various samples measured in a stream of air: (a) sample O3, (b) sample A, (c) sample B3, (d) sample C, (e) control(the sample is PVA-zeolite mixture referred to sample A), (f) PVA homopolymer. Reaction conditions for preparation of these samples are shown in Table 2-3 of chapter 2.

Fig. 3-2 に空気中で測定した DTA 曲線を示す。PVA ホモポリマー(曲線 f)では、330℃付近にピークを持つ非常にブロードな発熱が現れ、450℃付近に酸化反応によると思われるシャープな複数の発熱ピークが観察される。これは TG 測定で現れた急激な重量減少の起こる領域に相当することがわかる。1%PVA(試料 A、曲線 b)では、約 279℃に PVA ホモポリマー試料には見られない PVA の脱水分解反応に由来すると思われるシャープな発熱ピークが観察される。これは TG 測定で見られた約 270℃から始まる重量減少温度に対応している。このことからゼオライト結晶と共存する PVA ポリマーの脱水分解反応が選択的に起こっているためと思われる。300 ～ 400℃には PVA の酸化反応によるものと考えられるブロードなピークが見られる。1%PVA(試料 A、曲線 b)の形に対してコントロール試料(曲線 e)はシャープなピークを持たず 245 ～

400℃にわたって幅広い発熱反応が現れ、脱水分解反応は酸化分解反応と区別出来なくなる。

3%PVA(試料 B3、曲線 c)および 5%PVA(試料 C、曲線 d)を 1%PVA(試料 A、曲線 b)と比較すると、ポリマー濃度が増加すると 275℃のピークはそれぞれ 290 および 300℃まで移動し、ピークは小さくなり 320 ～ 470℃にかけてブロードなピークが増大し、全体的にコントロール試料の曲線の形に漸近するようになる。曲線(b)と(c)に特徴的に見られる脱水分解反応は PVA 分子鎖がゼオライト表面と相互作用しているためであると考えられ、系中の PVA 濃度が高い試料の曲線(d)では相互作用するポリマー分子が相対的に減少していることによると推定される。

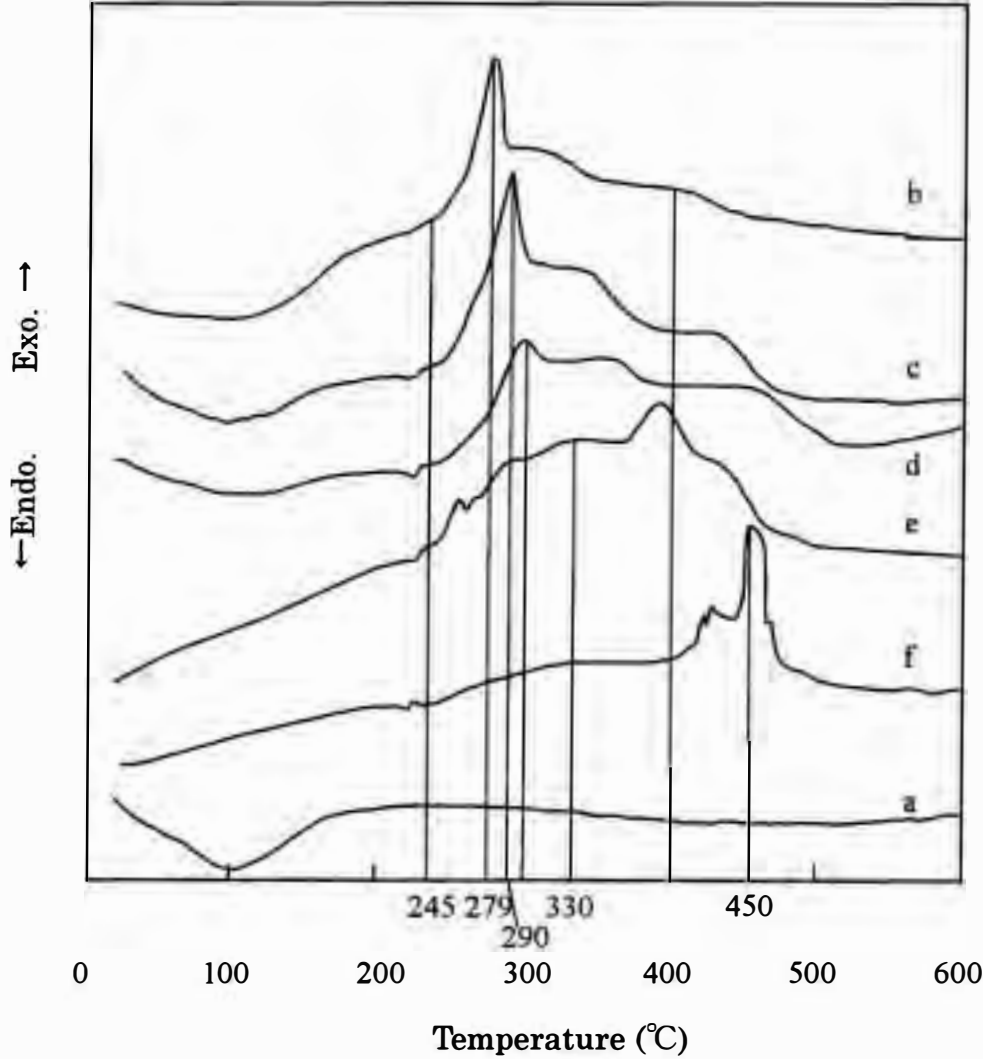


Fig. 3-2 DTA curves of various samples in a stream of air: (a) sample O3, (b) sample A, (c) sample B3, (d) sample C, (e) control, (f) PVA homopolymer.

さらにポリマーの脱水分解反応を詳細に検討するため、窒素気流下でTG測定を行った結果を Fig. 3-3 に示す。PVA ホモポリマー試料(曲線 f)では 50 ～120℃に試料中の水の蒸発による重量減少があり、続いて 225℃から急激な重量減少が見られ 280℃まで続く。これは PVA の脱水分解反応によると考えられている<sup>13)</sup>。280 ～ 400℃の範囲では重量減少の傾きが緩やかになるが、400 ～ 500℃で再び急激な減少が観察される。600℃における残渣重量は元の重量の 10.3%に相当し、完全に燃焼せず炭質物として残存することがわかる。空気中と窒素中では PVA 分解挙動で、炭質物の残渣重量はそれぞれ 3.2%と 10.3%と大きな違いがあるが、400℃までの重量変化には大きな差は無いように思われる。

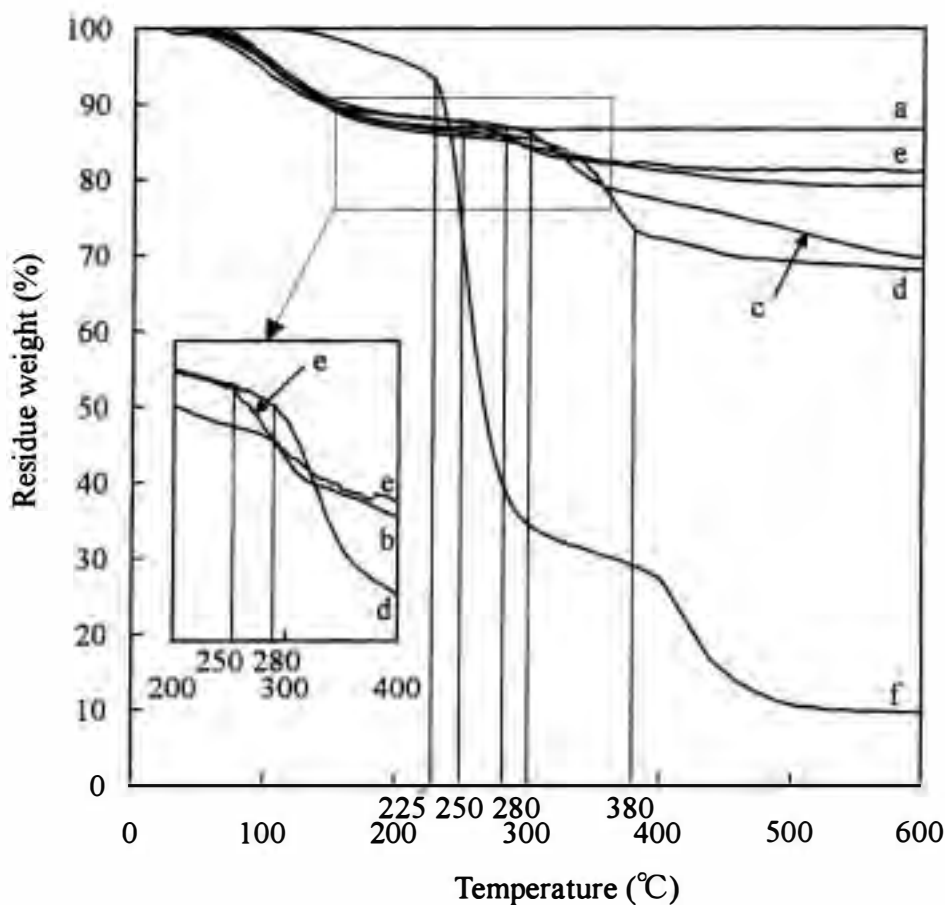


Fig. 3-3 Thermogravimetric curves of various samples measured in a stream of N<sub>2</sub>: (a) sample O3, (b) sample A, (c) sample B3, (d) sample C, (e) control, (f) PVA homopolymer. The curves in a rectangular region indicates the magnification of the corresponding curves in Fig. 3-3.

ポリマー不在系(試料 O3、曲線 a)では 50℃から約 150℃に水の蒸発による重量減少が観察され、以後の重量は 600℃まで一定に推移している。ポリマー存在系の 1%PVA(試料 A、曲線 b)では、60℃から 150℃に水の蒸発によると思われる重量減少が観察され、続いて 280℃に PVA の脱水分解反応によるものと考えられる急激な重量減少があり、その後 600℃まで緩やかな重量減少を示す。この脱水分解温度は PVA ホモポリマー(曲線 f)に比較して約 55℃高温側にシフトしていることがわかる。3%PVA(試料 B3、曲線 c)では 5%PVA(試料 C、曲線 d)と同様な TG 曲線を示す。すなわち 300℃から始まり 360℃まで続く脱水分解反応による急激な重量減少があり、続いて 360℃以上では緩やかな重量減少が観察される。また、PVA 含有試料では空気中の重量減少が約 500℃で完結するのに対して、窒素中ではポリマー含量の多い試料では炭質物の残存量が増加するため重量減少が緩やかになると考えられる。

コントロール試料(曲線 e)では、250℃から始まり 300℃付近まで続く PVA の脱水分解反応による重量減少が観察され、PVA ホモポリマー(曲線 f)と比較して約 25℃高温側にシフトしている。PVA の脱水分解反応の開始温度は PVA ホモポリマーで 225℃、PVA 存在系で 280℃およびコントロール試料で 250℃が得られた。シフト量が異なることは PVA-ゼオライト間の相互作用に違いがあることを示唆している。

Fig. 3-4 に窒素気流下での DTA 測定結果を示す。いずれの試料にも観察される 100℃付近の吸熱ピークは、Fig. 3-2 で指摘したように結晶中に含まれる水の脱離によるものと考えられる。ポリマー不在系のゼオライト(試料 O3、曲線 a)では、空気中での曲線とほぼ同様な傾向が見られる。PVA ホモポリマー試料(曲線 f)では約 210℃付近に複雑な吸発熱ピークが観察された。このピークはポリマー含量の多い曲線 c および d にも認められるが、ポリマー含量の少ない曲線 b および e ではほとんど見られない。それゆえこのピークは PVA の脱水分解反応による吸熱と発熱が複合したものであると考えられる。

1%PVA(試料 A、曲線 b)では 295℃にシャープな発熱ピークがあり、これを中心に 270 ～ 320℃の範囲に発熱が観察される。続いて 500℃までブロードな裾を引いた発熱が見られる。295℃のピークは PVA の脱水分解反応によるものと考えられ、空気中で観測された 275℃より 20℃高温側にシフトしている。ポリマー量の多い試料 3%PVA(試料 B3、曲線 c)では、さらに 15℃高温側にシフトし 310℃にピークを持つブロードな発熱曲線が見られる。さらにポリマー含量の高い 5%PVA(試料 C、曲線 d)では脱水分解反応は不明瞭となり他の発熱と重なり区別できなくなる。

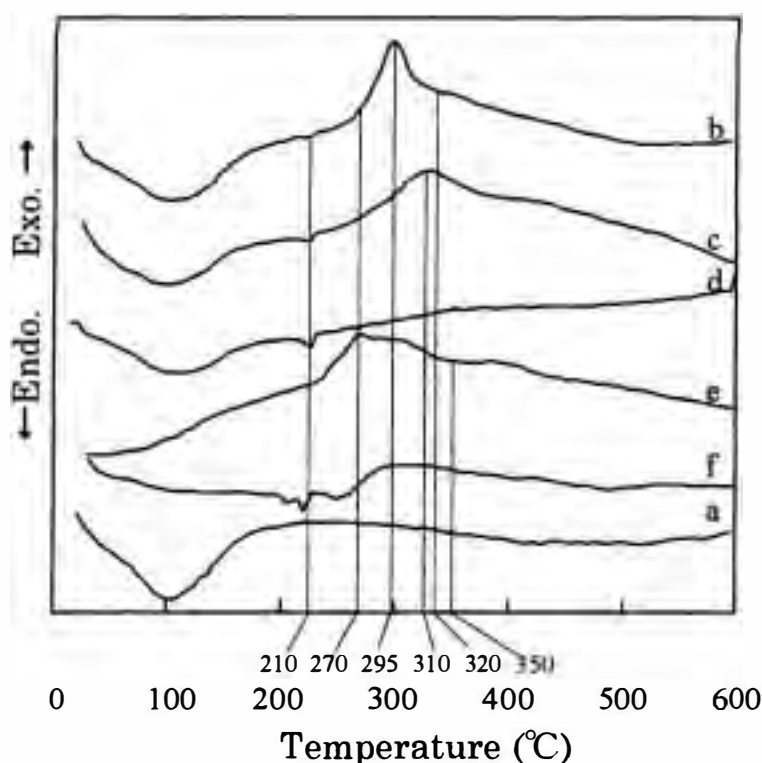


Fig. 3-4 DTA curves of various samples in a stream of  $N_2$ : (a) sample O3, (b) sample A, (c) sample B3, (d) sample C, (e) control, (f) PVA homopolymer.

コントロール試料(曲線 e)では 270°C にピークを持ち約 220°C から 400°C まで続くブロードな発熱が観察される。1%PVA(試料 A、曲線 b)と比較するとき、コントロール試料(曲線 e)では反応の分布が広く、PVA 存在系試料 A、B および C のような選択的な脱水分解は起こらないことがわかる。

### 3.3.2 反応生成物の質量分析

Fig. 3-5 に直接導入法によって得られた PVA ホモポリマー試料および 1%PVA(試料 A)のマスクロマトグラムを示す。Fig. 3-5(a)および(b)は PVA 試料の総イオン量および水のイオン量と温度の関係を示し、Fig. 3-5(c)および(d)は 1%PVA(試料 A)の相当するイオン量を示す。PVA 試料では総イオン量の極大ピークが 180°C 付近に現れ、水のイオン量も同温度で極大値を示すことから、この温度で PVA の脱水分解反応が起こっていることがわかる。これに対して 1%PVA(試料 A)では PVA ホモポリマーのそれと比較して脱水分解反応が約 100°C 以上高温側にシフトし約 295°C にピークを持つこと

がわかる。これは PVA とゼオライトが何らかの複合体を形成しているためと考えられる。TG-DTA 分析の結果では PVA 試料に対して正確な脱水分解反応温度を特定できなかったが、マスキロマトグラム上で 180℃付近のピークに帰属することが明らかにされた。また、1%PVA(試料 A)に対して DTA 曲線上に窒素気流下で観察された 295℃のシャープな発熱ピークはゼオライト中の PVA の脱水分解反応温度に相当することが明らかにされた。

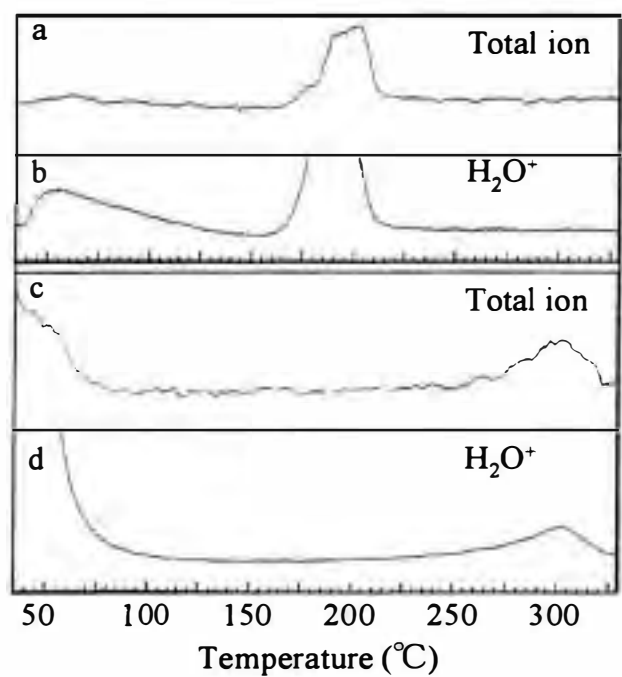


Fig. 3-5 Mass chromatograms of PVA homopolymer (a, b) and sample A (c, d).

Fig. 3-6 に PVA 試料および 1%PVA(試料 A)の分解により生ずるフラグメントイオンの質量数と対応する相対強度の関係を示す。Fig. 3-6(a)は 196℃に加熱されて生ずる PVA 試料からのイオン種で H<sub>2</sub>O<sup>+</sup>を含んでいる。これは PVA が脱水反応を伴って種々の分解物が生成されていることを示している。1%PVA では Fig. 3-6(b)に示すように 239℃で分解イオン種は生成されない。Fig. 3-5(b)と(d)で明らかにされた脱水分解反応に相当する 298℃(Fig. 3-6(c))では水のイオン種と共に様々なイオン種が生成されることがわかる。Fig. 3-6(a)のスペクトルは Tsuchiya and Sumi により同定されたイオン種と同じパターンを示すことがわかった。

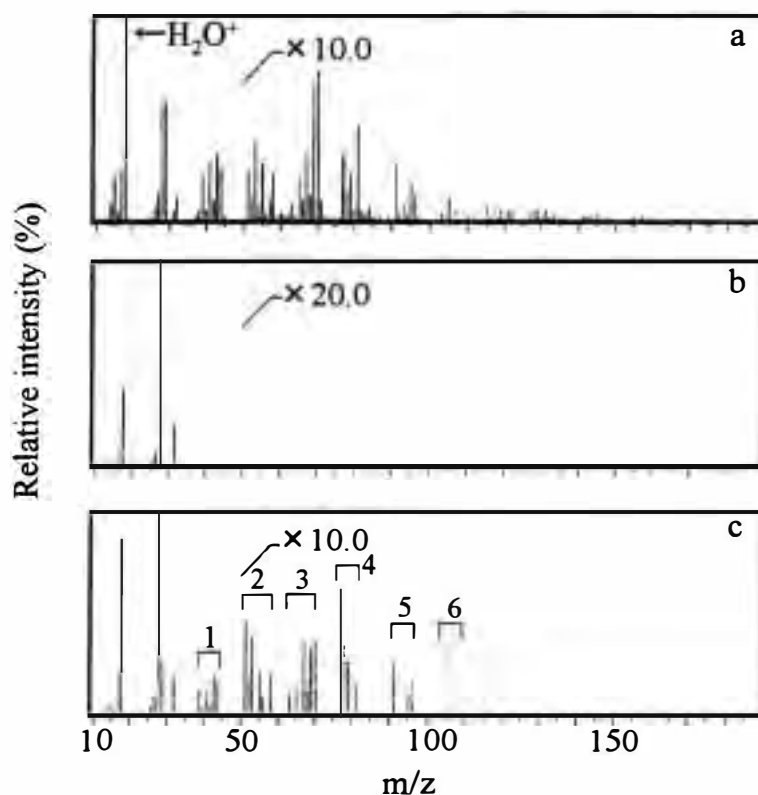


Fig. 3-6 Mass spectra of (a) PVA, (b) and (c) sample A. Measurement temperatures in  $^{\circ}\text{C}$ : (a) 196, (b) 239, (c) 298. Thermal decomposition products: 1.  $\text{HCOCH}_3$ , 2.  $\text{H}_3\text{CCOCH}_3$ , 3.  $\text{HCOCH}=\text{CHCH}_3$ , 4.  $\text{H}_3\text{CCOCH}=\text{CHCH}_3$ , 5.  $\text{HCO}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CH}_3$ , 6.  $\text{H}_3\text{CCO}(\text{CH}=\text{CH})_2\text{CH}_3$ .

Table 3-1 に Tsuchiya and Sumi によって同定されたイオン種と質量数を示す<sup>13)</sup>。PVA の脱水反応によってポリエン構造を生じ、末端にアルデヒド基かメチルケトン基が結合している。Fig. 3-6(c)の結果から、生成されたイオン種は主として末端アルデヒド基を持つ成分が多いことがわかる。ゼオライト表面に沈着した PVA は窒素中の加熱により脱水反応しポリエン構造に変化することがわかるが、アセチレン基の数と構造の規則性についてははっきりしない。

Table 3-1 Thermal decomposition products of poly(vinyl alcohol) and corresponding mass number<sup>13)</sup>

|                                                        | n | Mass number                                                |
|--------------------------------------------------------|---|------------------------------------------------------------|
| Aldehyde groups                                        | 0 | HCOCH <sub>3</sub> 44                                      |
| HCO(CH=CH) <sub>n</sub> CH <sub>3</sub>                | 1 | HCO-CH=CH-CH <sub>3</sub> 70                               |
|                                                        | 2 | HCO(CH=CH) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 96                 |
|                                                        | 3 | HCO(CH=CH) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> 122                |
|                                                        | 4 | HCO(CH=CH) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> 148                |
| Methylketone groups                                    | 0 | H <sub>3</sub> CCOCH <sub>3</sub> 58                       |
| H <sub>3</sub> CCO(CH=CH) <sub>n</sub> CH <sub>3</sub> | 1 | H <sub>3</sub> CCO-CH=CH-CH <sub>3</sub> 84                |
|                                                        | 2 | H <sub>3</sub> CCO(CH=CH) <sub>2</sub> CH <sub>3</sub> 110 |
|                                                        | 3 | H <sub>3</sub> CCO(CH=CH) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub> 136 |
|                                                        | 4 | H <sub>3</sub> CCO(CH=CH) <sub>4</sub> CH <sub>3</sub> 162 |

質量分析の結果から推定される PVA-ゼオライト複合体の脱水分解反応の機構について Fig. 3-7 に模式的に示す。ここで Fig. 3-7(a)に PVA ホモポリマーの脱水分解反応を示す。PVA ホモポリマーは 180℃で脱水分解反応し、ポリアセチレンを生成する。Fig. 3-7(b)に 1%PVA(試料 A)の分解反応機構を推定して示した。試料 A では約 298℃で脱水分解反応が選択的に起こっていると考えられる。PVA 存在系試料では、ポリマー側鎖の水酸基がゼオライト表面と水素結合するか、あるいはゼオライト表面に存在する Na<sup>+</sup>イオンと分子間相互作用し複合体を形成すると考えられる。このことが PVA ホモポリマーの脱水分解反応に比べ約 100℃高温側にシフトする原因と考えられる。

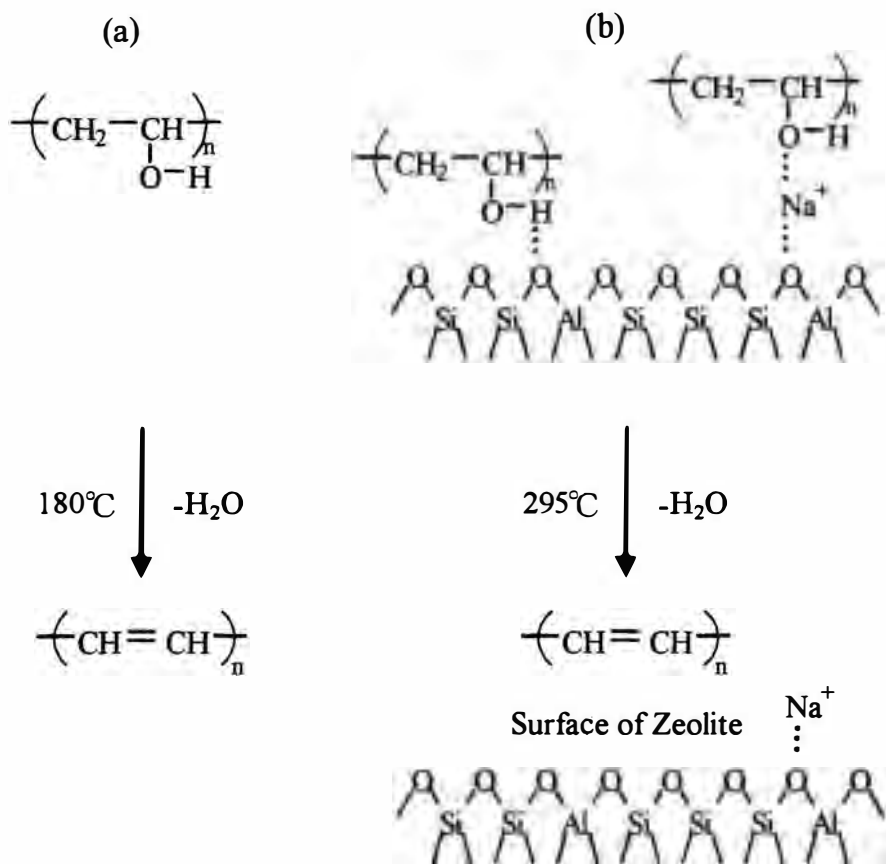


Fig. 3-7 Dehydration mechanism of PVA - zeolite complex. (a) PVA homopolymer, (b) hydrogen bonding between hydroxyl group of polymer and surface of zeolite Y or intermolecular bonding between hydroxyl group and surface of zeolite via  $\text{Na}^+$  ion.

3.3.3 BET による反応生成物の比表面積と細孔容量

Table 3-2 に BET および FT-IR 測定に用いた試料の合成条件と得られた反応生成物の結果を示す。試料名はポリマー濃度 0.5、1、2 および 3%の時、それぞれ PV0.5、PV1、PV2 および PV3 とした。Table 3-2 の第 4 カラムは反応生成物中の PVA 含量を示しており、ポリマー濃度が 0.5、1、2 および 3%の場合、反応生成物中に含まれるポリマー含量は、それぞれ 8、14、26 および 32wt%であった。これらの値は反応系中に投入されたすべての PVA が複合体中に存在するとした場合の値とほぼ一致しており、用いたポリマーがすべて複合体に含まれていることがわかる。第 5 カラムはか焼生成物の結晶化度を示しており、いずれもほぼ 100%であり、非晶性前駆体は存在していないことがわかる。また、第 6 カラムは反応生成物中のゼオライト含量(収率)を示しており、ポリマー濃度の増加と共に収率は減少することがわかる。

Table 3-2      Results of the zeolite Y synthesized in PVA present and absent systems at the reaction temperature of 80°C

| Samples            | Reaction conditions |                  | Amount of PVA                                  | Amount of                                                | Yield of                        |
|--------------------|---------------------|------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------------|
|                    | Conc. of PVA (%)    | Reaction time(h) | in reaction product<br>(wt%), [A] <sup>a</sup> | zeolite Y in calcined product<br>(wt%), [B] <sup>b</sup> | zeolite (wt%), [C] <sup>c</sup> |
| PVA present system |                     |                  |                                                |                                                          |                                 |
| PV0.5              | 0.5                 | 20               | 8                                              | 109                                                      | 100                             |
| PV1                | 1                   | 20               | 14                                             | 106                                                      | 91                              |
| PV2                | 2                   | 20               | 26                                             | 104                                                      | 77                              |
| PV3                | 3                   | 20               | 32                                             | 98                                                       | 67                              |
| PVA absent system  |                     |                  |                                                |                                                          |                                 |
| PV0                | —                   | 18               | —                                              | 102                                                      | 102                             |

<sup>a</sup> The amount of PVA is the weight difference of the reaction products before and after calcination.  
<sup>b</sup> Calculated from equation (2-2).  
<sup>c</sup> Calculated from equation (2-3).

Fig. 3-8 に Table 3-2 で示した試料および対応するブレンド試料のマイクロポア領域における比表面積および細孔容量をポリマー含量の関数として示す。比表面積はゼオライトのみの試料(PV0)が最大値を示し、ポリマー含量が 14%以上では急速に減少し、26wt%(PV2)のとき極小値を示し、再び増加する傾向がある。極小値は PV0 の値と比較して約 20%減少する。一方、ブレンドではポリマー含量 8%で比表面積がやや増加し、26%以上で再び増加する傾向にある。また、細孔容量についても比表面積の結果とほぼ並行的関係にあるが減少率は比表面積のそれより小さい。これらの結果から、

PVA-ゼオライト合成系で得られた複合体中では、ゼオライトの細孔はポリマーによって覆われ、それはブレンドよりも明らかに大きいことがわかる。

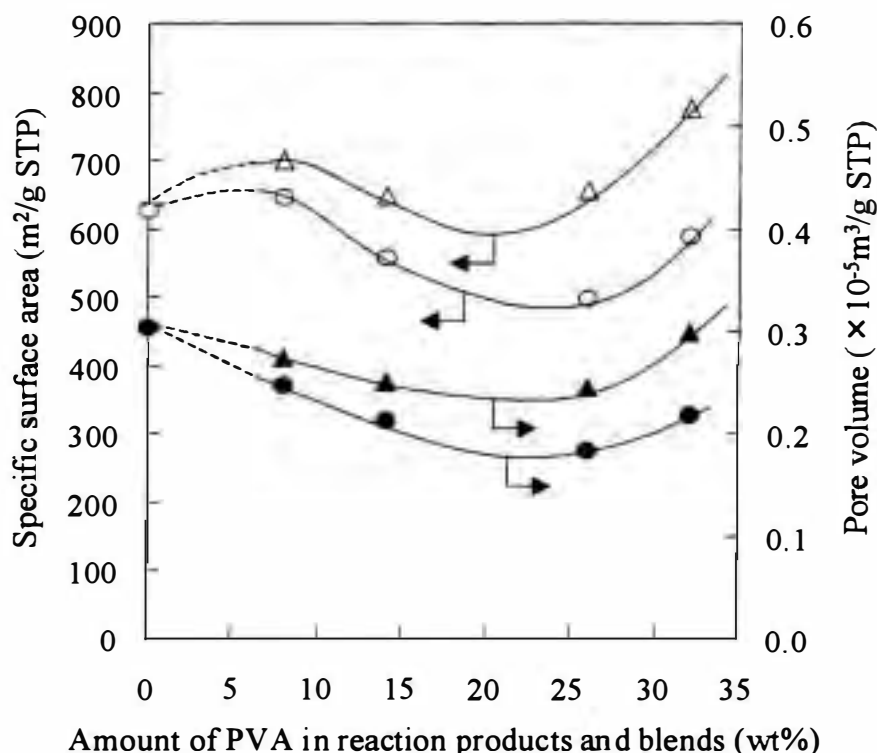


Fig. 3-8 Relationships of specific surface area (○) and pore volume (●) of micropore versus amounts of PVA in reaction products and blends. The corresponding values for control samples are shown by (△) and (▲), respectively. Reaction conditions for preparation of these samples are shown in Table 3-1.

Fig. 3-9 に種々の試料のメソポア領域における PVA 含量に対する比表面積および細孔容量の関係を示す。PVA 含量が増加すると比表面積は著しく減少し、含量が約 26wt% の時極小値を示す。ゼオライト試料(PV0)と比較して約 20% 減少する。ブレンド試料では、いずれも不在系の生成物より値が大きくポリマー量 26% 以上ではさらに増加する傾向にある。これらの傾向はマイクロポアの場合と全く同じであった。細孔容量はポリマー含量にほとんど影響されないが、PV0 の値に対して約 25% 減少する。ポリマーによる細孔の遮蔽効果は、ブレンドより合成系がやや大きいことがわかる。SEM 観察の結果と総合して考察すると、合成系のポリマーは分散して結晶表面に多く存在するのに対して、ブレンド試料ではゼオライトの粒子間に凝集して存在しているため前者の方がより多くの細孔を塞いでいると考えられる。さらに、ポリマー-ゼ

ゼオライト粒子間の相互作用を明らかにするため FT-IR スペクトル解析を行った。

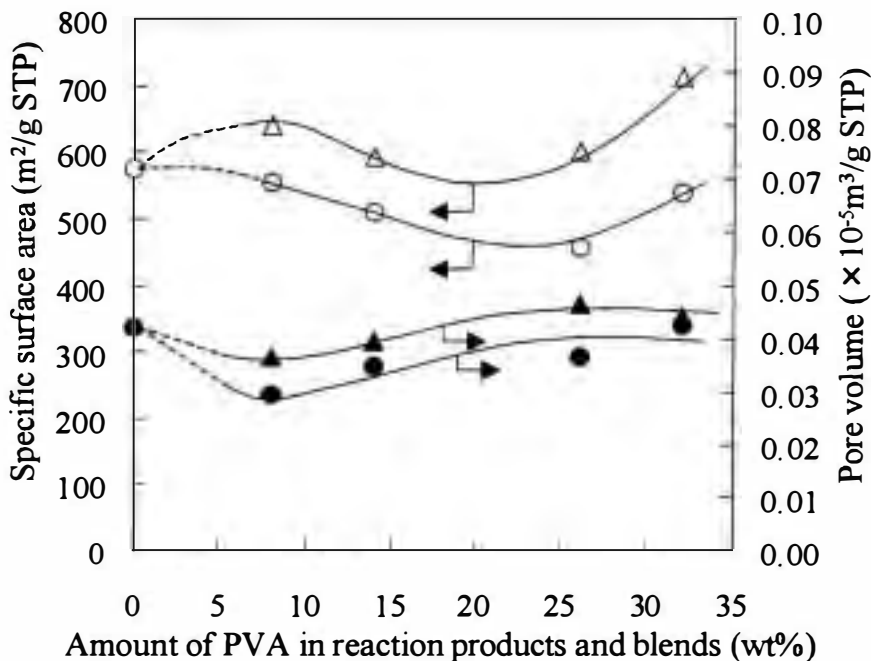


Fig. 3-9 Relationships of specific surface area (○)and pore volume (●)of mesopore versus amounts of PVA in reaction products and blends. The corresponding values for control samples are shown by (△) and (▲), respectively. Reaction conditions for preparation of these samples are shown in Table 3-1.

### 3.3.4 FT-IR による反応生成物中のゼオライトとポリマーとの結合

Fig. 3-10 に PVA ホモポリマー、ブレンド(PV1 のコントロール)、PV1 および PV0 試料の 400 ～ 4000cm<sup>-1</sup> にわたる FT-IR スペクトルの吸光度と波数との関係を、それぞれ、a、b、c および d に示す。ゼオライトを含む試料では、1000cm<sup>-1</sup> 付近に Si-O-Si の伸縮振動に帰属されるシャープな吸収が見られる<sup>14)</sup>。また、1650cm<sup>-1</sup> 付近に認められるシャープなピークはゼオライト結晶中に存在する水の H-O-H 屈伸運動に帰属される<sup>14)</sup>。しかし、PVA ホモポリマーのスペクトル a には相当する吸収がほとんど認められないので、設定されたスペクトル測定条件下では PVA に吸着された水の寄与は非常に少ないと推定される。スペクトル a に見られる 2890cm<sup>-1</sup> 付近の大きなピークは PVA 骨格の C-H 伸縮に帰属される<sup>14)</sup>。PVA を含むブレンドおよび PV1 試料

のスペクトル b および c にも同じような吸収が現れる。スペクトル a には側鎖 O—H 伸縮に帰属される  $3590 \sim 3600\text{cm}^{-1}$  に現れることが知られているので<sup>20)</sup>、ポリマー側鎖間にはエネルギーレベルの異なる水素結合の存在が示唆される。スペクトル d に見られる  $3460\text{cm}^{-1}$  の大きなピークは明らかにゼオライトに吸着された水の O—H 伸縮に由来している。スペクトル b および c にもほぼ同波数にピークを持つ大きな吸収が観測されるが、これらの吸収には、PVA 側鎖の O—H 伸縮による吸収が重なっている。そこで、このスペクトルの重なりを分離し、吸収に及ぼす吸着水と PVA 側鎖の寄与を明らかとするため差スペクトルについての考察を行った。

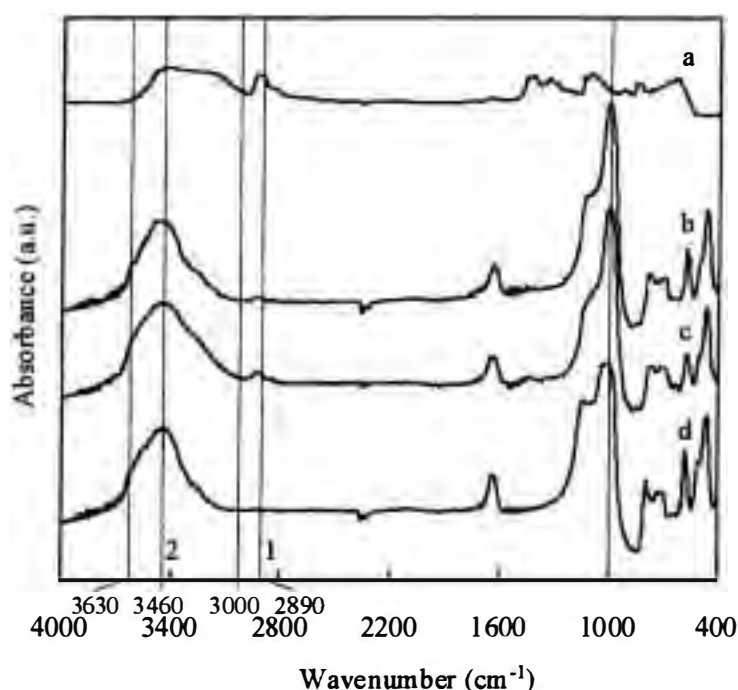


Fig. 3-10 FT-IR spectra for the samples of (a) PVA homopolymer, (b) blend (control referred to PV1), (c) PV1 (1% PVA) and (d) PV0(zeolite only). Peaks designated by 1 and 2 represent  $\text{CH}_2$  stretching of PVA backbone and O—H stretching, respectively.

Fig. 3-11 にブレンド試料とゼオライトのみの PV0 試料の差スペクトルおよび PV1 と PV0 試料の差スペクトルをそれぞれ、b および c に示す。差スペクトルは  $1000\text{cm}^{-1}$  付近の Si—O—Si の伸縮振動による吸収を用いて規格化を行った。比較のために、Fig. 3-11a は PVA ホモポリマーの FT-IR スペクトル(Fig. 2-20a)を  $3000 \sim 3800\text{cm}^{-1}$  の範囲で再度示したものである。 $3000 \sim 3630\text{cm}^{-1}$  にわたる非常にブロードな吸収が認

められる。これに対して、ブレンド試料内の PVA の存在状態を示すスペクトル b には  $3423\text{cm}^{-1}$  付近にピークを中心を持つ大きい吸収が見られる。このピークの広がり、ホモポリマーのスペクトル幅に比較して、ずっと狭く PVA 側鎖間の水素結合の他に PVA 側鎖 OH とゼオライト表面の水素結合やイオン相互作用による O-H 伸縮に影響を及ぼす結合の存在が示唆される。

差スペクトル c は合成された PVA-ゼオライト複合体中のポリマーの存在状態を示している。スペクトル c には、スペクトル b に見られた  $3423\text{cm}^{-1}$  よりさらに低波数側の  $3340\text{cm}^{-1}$  付近にピークを持ち、低波数領域にわたって裾を引く大きな幅広い吸収が存在する。このことは、PVA 存在下に合成されたゼオライト複合体には、ブレンドした場合よりも PVA とゼオライト間により強い相互作用が生じていると考えることが出来る。

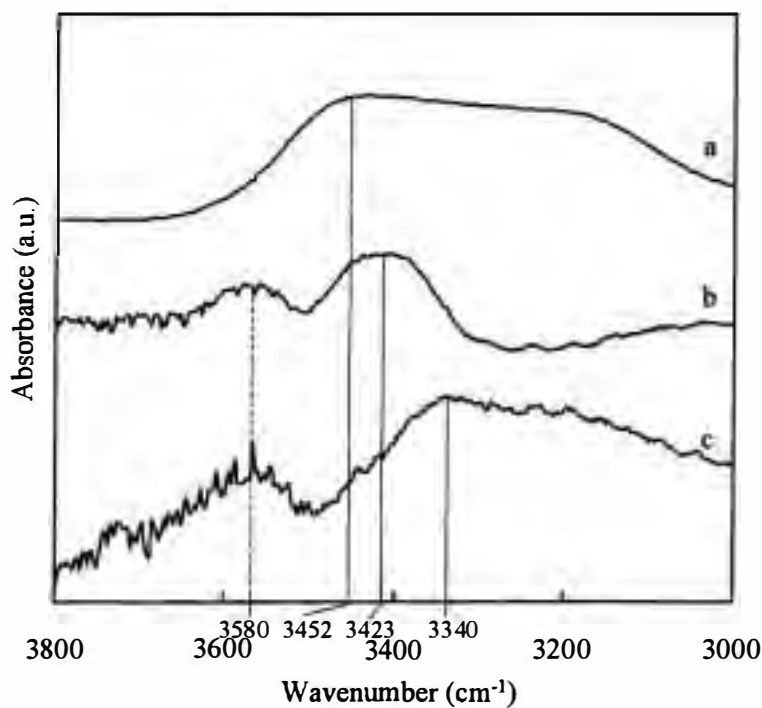


Fig. 3-11 FT-IR spectrum of (a) PVA homopolymer, (b) difference spectrum between blend (control referred to PV1) and PV0 (zeolite only), and (c) difference spectrum between PV1 (1% PVA) and PV0.

Fig. 3-12 に PVA 濃度の異なる試料 PV0.5、PV1、PV2 および PV3 の差スペクトルをそれぞれ b、c、d および e に示す。また、Fig. 3-12a に Fig. 3-11a の PVA ホモポリマー

のスペクトルをそのまま示す。3340 $\text{cm}^{-1}$ に見られるピークの鋭さはPV0.5で最も強く、濃度の増加と共に緩やかとなり、PV3ではピークの判別が困難になる。このことはPVA濃度の低い方がPVA-ゼオライト間相互作用が大きいことを示唆している。

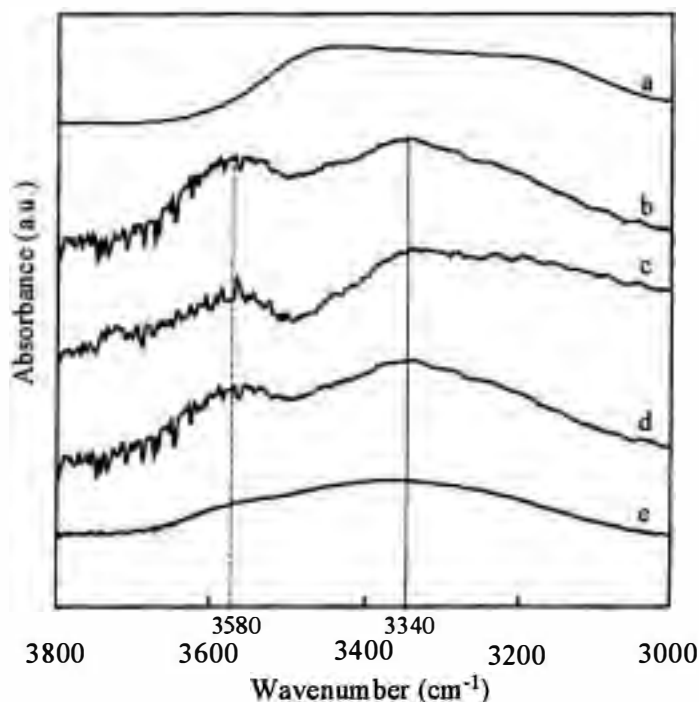


Fig. 3-12 Difference spectra of (a) PVA homopolymer, (b) PV0.5, (c) PV1, (d) PV2 and (e) PV3.

Fig. 3-13に各試料のSEM写真を示す。合成した試料PV3には相分離したポリマーが見られるのに対して、PV1のゼオライト表面は均一にポリマーによって覆われ、ゼオライト-ポリマー間には、高い相互作用が働いていると推定される。

一方、ブレンド試料に見られるゼオライト粒子間あるいは粒子表面上のポリマーの形態は通常観察されるPVAホモポリマーのそれに類似しているが、Fig. 3-11のスペクトルbに観察されるO-H伸縮に帰属される波数のシフト幅はFig. 3-11のスペクトル幅に比較して狭く、ある局限された相互作用の存在を示唆している。このことから、混合によってもゼオライト結晶表面とポリマー相間には、水素結合を介してポリマー分子の安定化が起こっていると思われる。ブレンド物全体としては、相分離構造をとるよりもポリマーがゼオライト表面に吸着し、分子分散した複合構造を取りやすいことが示唆される。この考察は、BET測定による比表面積と細孔容量の結果とも矛盾し

ない。

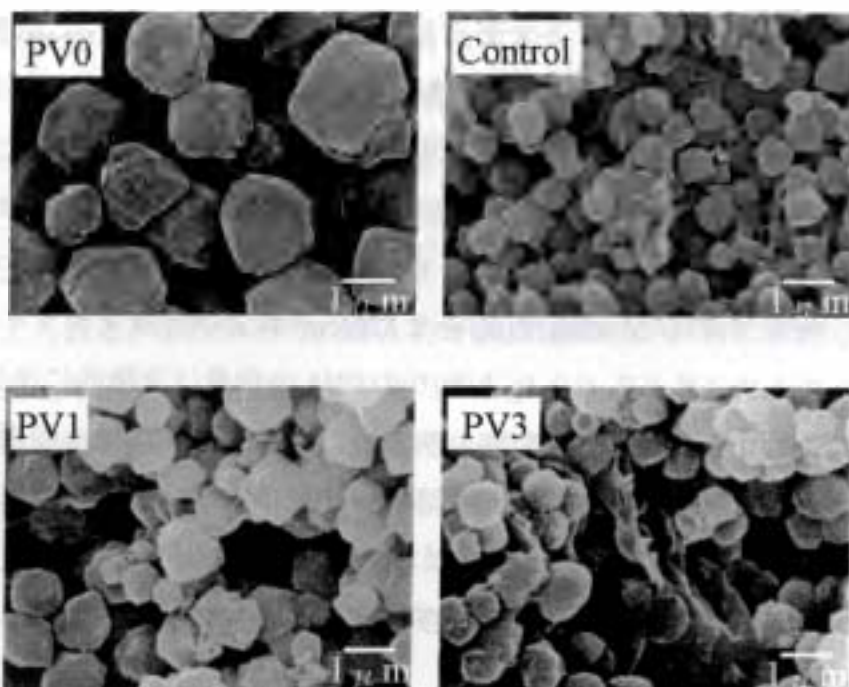


Fig. 3-13 SEM photographs of control sample referred PV1 and various samples denoted as PV0, PV1 and PV3 which were synthesized at 80°C for 20h and at different concentrations of PVA in wt% 0, 1 and 3. The amounts of polymer and zeolite Y in these samples are shown in Table 3-1.

ここで、得られた FT-IR の結果と 3.3.1 および 3.3.2 の DTA-TG および MASS スペクトルによる熱的挙動の解析結果とを合わせて検証する。PVA 存在下に合成された反応生成物中の PVA 成分の脱水分解反応は、ホモポリマーの脱水分解温度が約 200°C 近傍にあるのに対して約 100°C 高温側に上昇し、しかも狭い温度範囲で起こることが見出され、PVA 分子はゼオライト表面と水酸基を介して強く分子間水素結合し、ポリマーは分子分散状態でゼオライト表面に吸着していると考えられた。一方、ブレンド試料中の PVA の脱水分解反応は、約 200°C から 300°C にわたって連続的に起こることも明らかにされ、相分離されたポリマーとゼオライト表面に吸着し安定化されたポリマー分子の両者が混在していると推定された。これらの熱的分析から得られた結果は、FT-IR の解析結果と一致する。

### 3.3.5 ゼオライト-ポリマー複合体モデル

PVA ポリマーのゼオライト粒子表面の存在状態を推定するために SEM 観察の結果から、粒子径を  $1\mu\text{m}$  の球体と仮定し、表面上に沈着したポリマー相の厚さとポリマー 1 分子の長さとの関係について考察した。さらに、複合体の構造をモデル化するにあたり、ポリマー相とゼオライト粒子は、その界面においてミクロ相分離し、ポリマー相は非晶性 PVA の凝集体として存在すると仮定された。また、ポリマー密度<sup>16)</sup>( $\rho_p$ )を  $1.21\text{g/cm}^3$ 、ゼオライト Y の密度( $\rho_z$ )を  $2.32\text{g/cm}^3$  および合成ゼオライト粒子半径( $r$ )を  $0.5 \times 10^{-4}\text{cm}$  とした。ゼオライト 1g あたりの PVA の重量は実験的に決定された Table 2-10 の[A]および[C]の値から[A]/[C]により求めた。Table 3-3 に種々の複合体試料に対して計算されたゼオライト粒子表面のポリマー相の厚さ( $\ell_p$ )の計算結果を示す。 $\ell_p$  値は、例えば PV1 試料で  $0.045\mu\text{m}$  ではゼオライト球状粒子径  $1\mu\text{m}$  のわずか約 1/20 程度であるが、PV3 試料で約 1/8 に増加する。

Table 3-3 Thickness of polymer phase on zeolite particle

| Samples | Weight of polymer per<br>gram of zeolite <sup>a)</sup><br>(g / g) | $\ell_p$ <sup>b)</sup><br>$\times 10^4(\text{cm})$ | $L / \ell_p$ <sup>c)</sup> |
|---------|-------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|----------------------------|
| PV0.5   | 0.08                                                              | 0.024                                              | 17.8                       |
| PV1     | 0.154                                                             | 0.045                                              | 9.5                        |
| PV2     | 0.338                                                             | 0.091                                              | 4.7                        |
| PV3     | 0.478                                                             | 0.121                                              | 3.5                        |

<sup>a)</sup> Calculated by [A]/[C], where the values of [A] and [C] are shown in Table 3-1.

<sup>b)</sup> Thickness of polymer phase on zeolite particle,  $\ell_p = \{(\rho_z[A] / \rho_p[C]) + 1\}^{1/3}r - r$ , where  $r$  is the radius of spherical particle of zeolite,  $\rho_z$  the density of zeolite,  $2.32\text{g/cm}^3$  and  $\rho_p$  the density of polymer,  $1.21\text{g/cm}^3$ , respectively.

<sup>c)</sup> Ratio of the length of polymer chain,  $L$  to the thickness of polymer phase on zeolite particle  $\ell_p$ . The calculation of  $L$  is shown in the text.

次に $\ell_p$ とポリマーの長さの比を計算することを試みた。平均分子量  $M=75,000$  の屈曲性ポリマー分子の平均の長さ、 $L$ は(3-1)式で与えられる。

$$L = n\ell, \quad (3-1)$$

ここで、 $n$ は結合の数( $= 2M/m_0$ : モノマーの分子量  $m_0 = 44$ )、 $\ell$ は C—C 単結合の長さをポリマー主鎖の伸張方向へ射影した長さで  $1.26 \times 10^{-8}\text{cm}$  である。 $L$ は(3-1)式から  $0.428\mu\text{m}$  ( $= 2 \times 1700 \times 1.26 \times 10^{-8} = 4.28 \times 10^{-5}$ ) と計算される。Table 3-3 最後のカラムに各試料の  $L / \ell_p$  値を示す。例えば、PV1 試料の値から、ポリマーの長さはポリ

マー層の厚さの約 9.5 倍に相当することがわかる。

Fig. 3-14 に PV1 の複合体構造モデルを示す。ランダムポリマー 1 分子に占有されるゼオライトの表面積は  $s_z = 4\pi r^2/n_p$  で示される。ここでゼオライト 1 粒子あたりのポリマーの分子数  $n_p = 4[A]\pi r^3 \rho_z N_A / 3[C]M$  ( $N_A$ : アボガドロ数) は、 $1.51 \times 10^6$  分子と計算される。 $s_z$  は、 $n_p$  値から  $2.20 \times 10^{-14} \text{cm}^2$  と計算された。ポリマー層の厚さに比較して、このような長いポリマー分子に含まれる多くの側鎖はゼオライト表面と同時に接触することができ、OH 側鎖とゼオライト表面で多数の水素結合やイオン相互作用が生じると考えられる。したがって、PVA 分子鎖の運動性が非常に束縛される結果、ゼオライト表面上のポリマー密度は非晶性 PVA のそれよりさらに小さくなると推定される。厳密な意味で、最初に仮定された相分離構造を取ることが出来ず、ポリマー分子間相互作用よりゼオライトーポリマー間相互作用が優勢になり、Fig. 3-11 および 3-12 に見られる  $3452\text{cm}^{-1}$  から  $3340\text{cm}^{-1}$  への波数シフトとスペクトルの形状は、ポリマーとゼオライト間水素結合に大きく影響されていると考えられる。

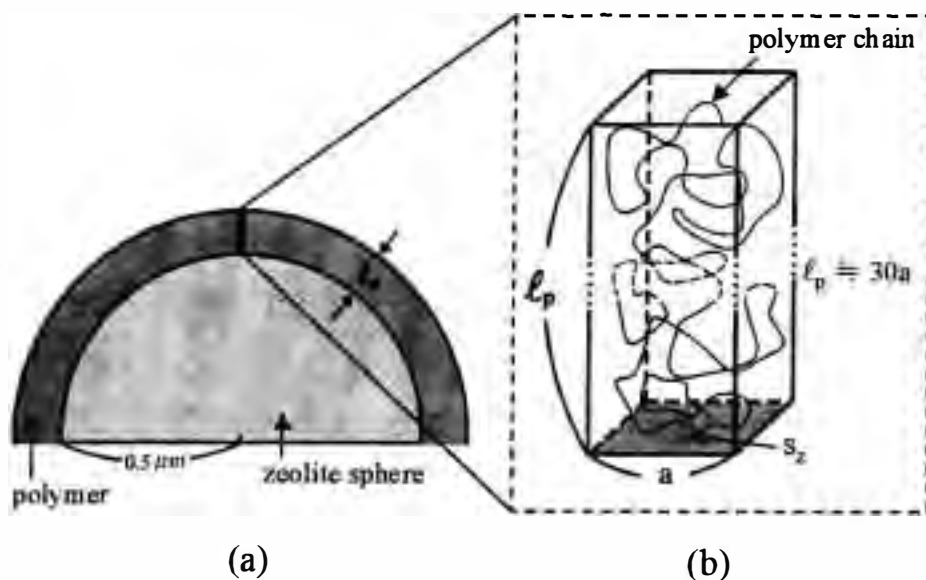


Fig. 3-14 The schematic representation of polymer deposition on the surface of spherical zeolite particle for the case of PV1: (a) indications of the parameters in Table 3-1, (b) average volume occupied by a polymer molecule;  $s_z \cdot \ell_p$ . The length,  $a$ , represents the approximate length of circular arc, which equals to the value of  $(s_z)^{1/2}$  ( $=1.48 \times 10^{-7}$ ), and thus  $\ell_p$  nearly equals to  $30a$ .

Fig. 3-11 および 3-12 の差スペクトルに見られる  $3580\text{cm}^{-1}$  付近にピークを持つブロードな吸収は水素結合のない PVA の O-H 伸縮に帰属されている  $3600 \sim 3590\text{cm}^{-1}$  に相当するように思われる<sup>15)</sup>。PV3 の差スペクトル(Fig. 3-12e)には相当するピークが存在しないことも、この考えを支持している。PVA-ゼオライト複合体に関する熱的研究を含め、これまでの研究からゼオライトと PVA が共存する環境下では、ポリマー間水素結合の生成が抑制されることは明らかであるが、帰属についてはさらに検討する必要がある。

ポリマー濃度の高い PV3 では、 $L/\ell_p$  値が 3.5 と小さく、ポリマー分子鎖とゼオライト表面との接触の機会が少なくなると予想される。Table 2-10 の反応生成物中の PVA 量、[A]値について、既に議論したように理論値が 36%に対して実験値が 32%に減少するのは、洗浄によって溶出するホモポリマー（ゼオライト表面と相互作用していないポリマー分子）が存在することを意味し、この計算結果の妥当性が裏付けられ、 $L/\ell_p$  値はポリマーとゼオライトとの相互作用パラメータと考えることが出来る。

### 3.4 結論

PVA 存在下で合成された反応生成物の TG-DTA および質量分析を行い、得られた生成物中に含まれる PVA の脱水分解温度は PVA ホモポリマーのそれと比較して約  $100^\circ\text{C}$  高温側に上昇することが見出された。また、FT-IR スペクトルや差スペクトルの解析から、側鎖 OH がゼオライト表面と水素結合し、ポリマー分子は分子分散状態で安定化されていることがわかった。また、ポリマーとゼオライトの混合物でも、ポリマーの一部は結晶表面と水素結合により安定化されていることが示唆された。

比表面積と細孔容量の両者は、ポリマー含量 26%の時 42%減少し、ブレンドでも約 24%減少することが見出され、ゼオライトの細孔はポリマーにより遮蔽されることがわかった。

ゼオライト-ポリマー複合体モデルにより、ポリマー鎖の長さ、 $L$  とゼオライト球状粒子表面上のポリマー相の厚さ、 $\ell_p$  との比、 $L/\ell_p$  が計算された。 $L/\ell_p$  値が 3.5 をもつ 32%ポリマー-ゼオライト複合体には抽出されるホモポリマーが 4%存在したが、 $L/\ell_p$  値が 4.7 以上でポリマー含量が 26%あるいはそれ以下の複合体には抽出されるホモポリマーは存在しなかった。このことから、 $L/\ell_p$  値はポリマーとゼオライト間の相互作用パラメータになると考えられた。

### 3.5 参考文献

- 1) D. J. Greenland, *J. Colloid Sci.*, **18**, 647 ~ 664 (1963).
- 2) D. Ege, P. K. Ghosh, J. R. White, J. F. Equey, and A. J. Bard, *J. Am. Chem. Soc.*, **107**, 5644 ~ 5657 (1985).
- 3) J. Wen, J. E. Mark, and *J. Mater. Sci.*, **29**, 499 ~ 503 (1994).
- 4) K. Moller, T. Bein, and R. X. Fisher, *Chem. Mater.*, **10**, 1841 ~ 1852 (1998).
- 5) F. E. Bailey, L. G. Ihof Jr., and *J. Polym. Sci.*, **32**, 517 ~ 518 (1958).
- 6) 松本昌一, 大柳康治, 高分子化学, **17**, 191 ~ 196 (1960).
- 7) 後藤義昭, 高橋昌秀, 新井幸三, 粘土科学, **34**, 213 ~ 220 (1995).
- 8) M. Yoshida and Y. Goto, *J. Soc. Inorg. Mater. Japan*, **13**, 326 ~ 335 (2006).
- 9) D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & Sons, 191, 493 ~ 497, 176 ~ 177 (1974).
- 10) G. Dempsey, H. Köhl, and D. H. Olson, *J. Phys. Chem.*, **73**, 387 ~ 390 (1969).
- 11) A. C. T. Hsu, *AIChE Journal*, **17**, 1311 ~ 1315 (1971).
- 12) P. M. Budd, G. J. Myatt, and C. price, S. W. Carr, *ZEOLITES*, **14**, 198 ~ 202 (1994).
- 13) Y. Tsuchiya and K. Sumi, *J. Polm. Sci.: A-1*, **7**, 3151 ~ 3158 (1969).
- 14) K. F. Arndt, A. Richter, S. Ludwig, J. Zimmermann, J. Kressler, D. Kuckling, and H. J. Adler, *Acta Polym.*, **50**, 383 ~ 390 (1999).
- 15) B. J. Fontana and J. R. Thomas, *J. Phys. Chem.*, **65**, 480 ~ 487 (1961).
- 16) I. Sakurada, Y. Nukushina, and T. Ito, *J. Polym. Sci.*, **57**, 651 ~ 660 (1962).

## 第四章 中性ポリマーであるポリビニルピロリドン存在下でのゼオライト Y の合成

### 4.1 はじめに

第二章で、PVA 存在下でのゼオライト Y 合成を行い、ポリマー存在下でのゼオライト合成反応では結晶成長が開始されるまでの誘導期間が短縮されることを見出した。これはポリマーの粘性効果により、ケイ酸イオンやアルミン酸イオンの部分的な過飽和が実現しやすくなったためと考えられた。さらに第三章では TG-DTA、MASS スペクトルおよび FT-IR による分析の結果、PVA の側鎖 OH がゼオライト表面と水素結合し、分子分散状態で安定化されていることがわかった。

第四章では中性ポリマーであるポリビニルピロリドン(PVP)存在下でゼオライト Y 合成を行い、PVA とは側鎖部分が異なるポリマーがゼオライト生成過程に及ぼす効果について詳細に検討した。

### 4.2 実験方法

#### 4.2.1 試料および試薬

ゼオライト Y 合成用試薬としてアルミン酸ナトリウム(関東化学 1 級)および水酸化ナトリウム(和光純薬 特級)を用いた。コロイダルシリカは Ludox HS-40(DuPont、含有量 30.2wt%)を用いた。PVP のモデル化合物として N-ビニル-2 ピロリドン(東京化成、特級)をそのまま用いた。PVP は平均分子量の異なる 3 種類の市販品の PVP を得て、そのまま用いた。それぞれの平均分子量は粘度法により決定し、それぞれ 8,000、34,000 および 510,000 であった<sup>1)</sup>。

合成反応終了後、反応物から未反応のケイ酸イオン、アルミン酸イオンおよび水酸化物イオン、およびナトリウムを分離するために透析膜として分画分子量 12,000 ~ 14,000 のセルロースチューブ(三光化学)を用いた。さらに透析によって得られた固体生成物からホモポリマーを除去するために細孔サイズ 0.1 $\mu$ m のニトロセルロース製メンブレンフィルター(東洋濾紙)が用いられた。

固体生成物中に含まれるゼオライト Y を定性および定量するためゼオライト Y の標準試料として平均粒子径 5 ~ 10 $\mu$ m の市販 ZCP-50(触媒化成)を用いた。

## 4.2.2 合成方法

ゼオライト Y の合成は第二章の 2.2.3 の合成方法と同様に行った。試薬はバッチ組成  $8\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 12\text{SiO}_2 \cdot 360\text{H}_2\text{O} \cdot x\text{PVP}$  ( $x=0 \sim 1 \times 10^{-4}$ ) となるように反応溶液を調製した。はじめに、ガラス製スナップバイアル中で 2.20g のアルミン酸ナトリウムと 4.01g の水酸化ナトリウムを 15ml の蒸留水に溶解しアルカリおよびアルミナ混合水溶液を調製し、これを A 液とした。続いて B 液として、スナップバイアルに 0.50 ~ 3.75g の PVP を 15ml の蒸留水に溶解し溶液を調製した。ここで PVP 濃度は合成系中に含まれる全水分量に対する wt% で示した。また、ポリマー不在系についても実験を行い、比較検討のための試料とした。続いて 200ml のポリメチルペンテン製ビーカーにコロイダルシリカ水溶液 13.85g を取り、B 液を攪拌しながら徐々に加え均一溶液とし、次いで A 液を加え完全に均一透明となるまで攪拌した。こうして得られた溶液を室温で 1 時間静置し熟成後、この溶液をポリメチルペンテン製三角フラスコに移し、温度 50 ~ 80°C に保ったウォーターバス中に 1 ~ 192 h 静置し反応を行った。得られた白色の沈殿物を含む溶液をセルロースチューブに移し、未反応物を除去するために透析を行い、透析液の pH が 8 以下となるまで繰り返し行った。透析後、白色の沈殿物をメンブレンフィルターを用いて溶液とろ別し、繰り返し蒸留水を用いて洗浄することによってホモポリマーを除去した。ろ別洗浄した固形物を 60°C、24 h 乾燥し反応生成物を得た。この反応生成物中には非晶性ゼオライト前駆体、ゼオライト Y 結晶および PVP が含まれている。得られた試料は 60% RH に保ったデシケータ内で平衡水分率に達するまで調湿保存してから重量を測定した。このときの平衡水分量は 10% であることを TG 測定により確かめた。その後、この試料をか焼処理および X 線分析に供した。

## 4.2.3 反応生成物のか焼処理

調湿された反応生成物を 600°C、24h 空気中でか焼して PVP を除去した<sup>12)</sup>。得られたか焼生成物を 60% RH に保ったデシケータ内で平衡水分率に達するまで調湿保存してから、重量を測定した。その後、この試料を X 線分析に供した。

## 4.2.4 高分子溶液の粘度測定

PVP 水溶液の粘度測定は、ウベローデ型粘度計(W-27D、草野科学器械製作所)を用

い、温度 30 °C、水溶媒で行った。また、純水の落下時間は 80.92sec であった。PVP の平均分子量は、式(4-1)に従い算出した<sup>1)</sup>。

$$[\eta] = 14 \times 10^{-3} M^{0.70} \text{ (ml/g)}, \quad (4-1)$$

ここで $[\eta]$ は粘度数、 $M$ は分子量である。

#### 4.2.5 X線回折分析

X線回折分析による生成物およびか焼物に含まれるゼオライト Y の同定と定量は、第二章 2.2.6 の PVA 存在系生成物の解析の場合と同様の方法で行った。本法では 4 つのピーク強度のみから生成量を評価しているため、その定量精度は±5%であった<sup>2)</sup>。ここで用いた標準試料は非晶性不純物、例えばケイ酸ナトリウムを少量含むことが SEM 観察から認められた。

#### 4.2.6 反応生成物の SEM 観察

反応生成物の形態観察は、SEM 装置(日本電子 JSM-5400)を用いて加速電圧 20kV で行った。

### 4.3 結果と考察

#### 4.3.1 か焼条件とゼオライト Y の熱的安定性

生成物中には PVP が洗浄操作によっては取り除けず、ポリマーゼオライト複合体となっていることが SEM 観察の結果わかった。そこでか焼によって除去する方法を検討した。

Table 4-1 に、分子量 34,000 の 1%PVP 存在系で温度 80°C、15 h の反応によって得られた反応生成物およびか焼物の元素分析値の結果を示す。PVP の主元素である炭素と窒素いずれも検出限界以下なので、ポリマーやポリマー分解生成物が存在しないことがわかる。また、このか焼条件ではゼオライト Y の構造は破壊されないことが第二章 2.2.2.4 の実験結果によって確かめられたことがここにおいても認められた。

Table 4-1 Analytical data for volatile components of synthesized zeolite Y

| Samples                         | C<br>(wt%) | H<br>(wt%) | N<br>(wt%) |
|---------------------------------|------------|------------|------------|
| Reaction product <sup>a)</sup>  | 1.68       | 2.61       | 0.47       |
| Calcined material <sup>b)</sup> | 0.00       | 2.32       | 0.00       |

<sup>a</sup> Zeolite Y synthesized in the presence of 1% PVP at 80°C for 15 h.

<sup>b</sup> Calcined condition: 600°C, 24 h

4.3.2 ゼオライト Y 生成に及ぼす PVP 添加の効果

PVP モノマーである N-ビニル-2-ピロリドン(VP)を PVP の低分子モデル化合物として用いた存在系のゼオライト Y 生成量に及ぼす影響を検討した。Table 4-2 に VP および PVP 存在系における 80°C、15 h 反応後のゼオライト Y の生成量を示す。VP 存在系の場合、生成量は PVP に比較して 39%と低いことがわかる。

Table 4-2 Contents of zeolite Y in solid phase synthesized in the presence of N-vinyl-2-pyrrolidone and poly(vinyl pyrrolidone) at 80°C for 15 h

| Additives         | Concentration of additives (%) | Amount of zeolite Y (%) |
|-------------------|--------------------------------|-------------------------|
| VP <sup>a)</sup>  | 3                              | 105                     |
| PVP <sup>b)</sup> | 3                              | 39                      |

<sup>a</sup> N-vinyl-2-pyrrolidone

<sup>b</sup> Poly(vinyl pyrrolidone) with molecular weight of 34,000

ゼオライトの結晶化についての解析は、二章 2.3.8 で用いた手法によった。ゼオライト Y 生成量と反応時間の関係について分子量 34,000 の 1%PVP 存在系で得られた結果を Fig. 4-1 に示す。反応温度が高くなるにつれ誘導期間が短くなり、結晶化速度も速くなる。50 から 60°Cの結晶化速度は S 字曲線的増加を示すが、70 から 80°Cの高温域では不明瞭となり、直線的な立ち上がりを示す。

Fig. 4-2 に第二章 2.3.8 の(2-5)式に従って  $\ln Z$  と  $t$  の関係を示す。いずれの温度においても良い直線関係が得られ、(2-5)式に従って反応が進行していることがわかる。直線の傾斜から結晶化の反応速度定数  $k$  を求めた。Fig. 4-3 にアレニウスのプロットを示す。ここで  $T$  は絶対温度である。 $\ln k$  と  $1/T$  は良い直線関係を示すことがわかる。この傾斜から結晶成長の見かけの活性化エネルギーとして 81.6kJ/mol が得られた。この値は第二章 2.3.8 で得られた 3%PVA 存在系の 75.4kJ/mol およびポリマー不在系の 81.6kJ/mol と同程度である。一方、核生成の速度定数についても第二章と同様の計算

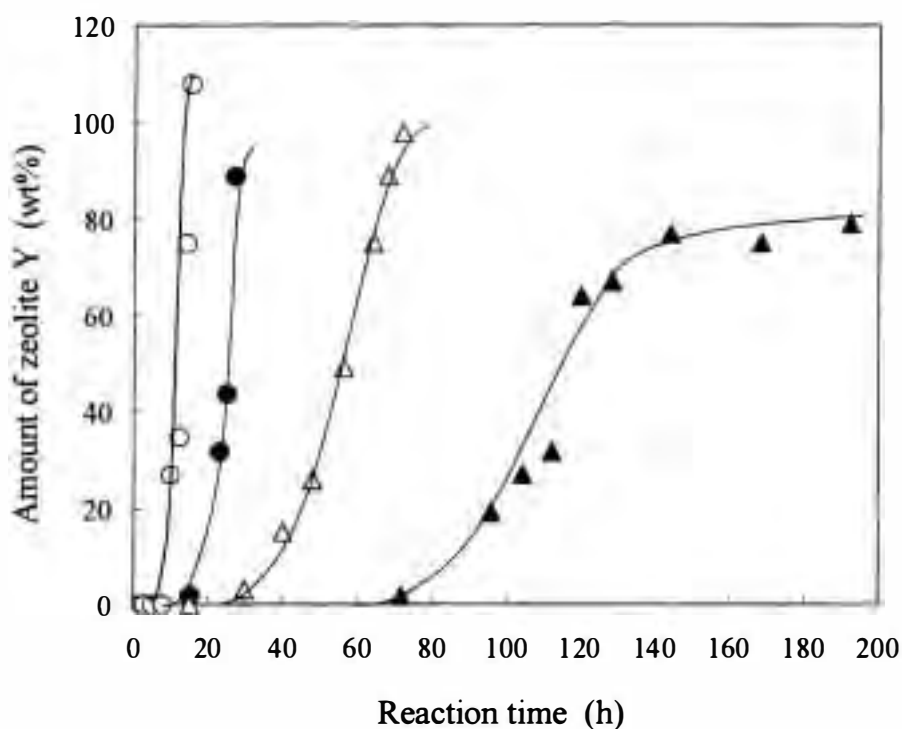


Fig. 4-1 Amount of zeolite Y in solid phase vs. reaction time in the presence of 1% PVP with molecular weight 34,000 at different temperatures in °C: (○) 80; (●) 70; (△) 60; (▲) 50.

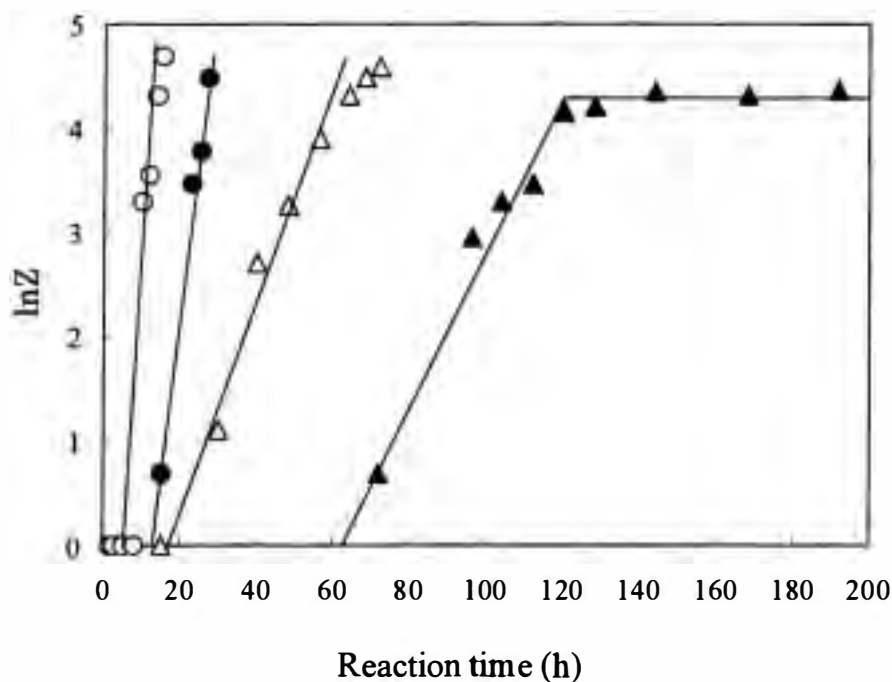


Fig. 4-2  $\ln Z$  versus  $t$  in the presence of 1% PVP at different temperatures in °C: (○) 80; (●) 70; (△) 60; (▲) 50.

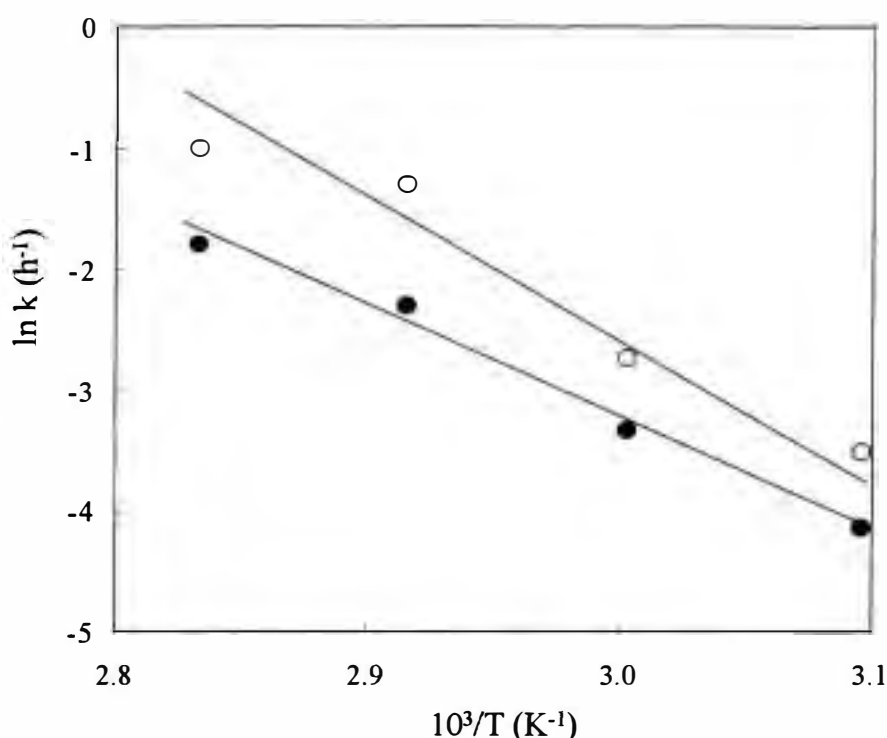


Fig. 4-3 Relationships between  $\ln k$  and  $1/T$  for zeolite Y in the presence of 1% PVP with molecular weight 34,000: (○) crystallization, (●) nucleation.

を行った。各温度における誘導期の時間の逆数と  $1/T$  の関係を Fig. 4-3 に併せて示す。この傾きから核生成の見かけの活性化エネルギーは  $68.0\text{kJ/mol}$  と計算され、第二章 2.3.8 で得られた 3%PVA 存在系の  $72.0\text{kJ/mol}$  およびポリマー不在系の  $69.5\text{kJ/mol}$  と同程度であった。このことから結晶化速度はポリマーの存在によって影響されないと言える。

#### 4.3.3 ゼオライト Y 生成に及ぼす PVP の粘性効果

Fig. 4-4 は PVP 存在系の反応温度  $80^\circ\text{C}$ 、15 h におけるゼオライト Y 生成量と PVP 濃度の関係を示す。分子量 8,000 の場合、濃度が増加するにつれて最初、生成量は増加するが、5%付近で極大を示し、その後やや減少する傾向がある。分子量 34,000 の場合、生成量は 1%ですでに 100%に達し、2 ~ 3%付近で極大を示していることがわかる。分子量 510,000 の場合、濃度 0.5%でも生成量は 100%に達し、さらに濃度が増加すると減少する傾向にある。以上のことから、PVP の分子量が増加するとゼオライ

ト Y 生成量の極大値は低濃度側にシフトすることがわかり、分子量の依存性が見出された。このことから、反応系の粘性が直接ゼオライト生成に関係し、反応系に最適粘度が存在するのではないかと考えられる。

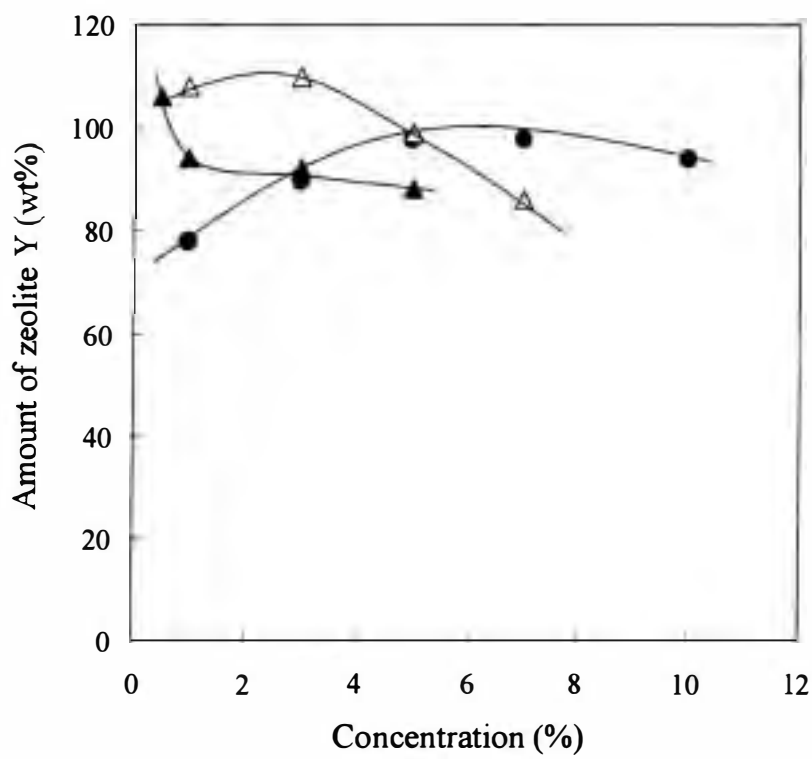


Fig. 4-4 Amount of zeolite Y in a solid phase vs. concentration of PVP for different molecular weight: (●) 8,000; (△) 34,000; (▲) 510,000.

生成したゼオライト Y の格子定数を測定した結果を Table 4-3 に示す。PVP 濃度 3% で比較するとき、PVP 分子量が増加すると格子定数はわずかに増加するが、この変化はゼオライト Y の Si/Al 比を変化させるほど大きくはない。分子量 34,000 の PVP で反応系で濃度が増加すると、格子定数はやや増加する傾向が見られる。PVP 濃度の影響は分子量のそれより大きく、濃度変化は明らかにゼオライト Y の化学組成 Si/Al 比に影響を及ぼすと考えられる。

Table 4-3      Unit cell parameters of zeolite Y synthesized in the presence of poly(vinyl pyrrolidone) at 80°C

| Molecular weight of PVP × 10 <sup>-4</sup> | Conc. of PVP (%) | Crystallization (%) | Unit cell parameter (nm) |
|--------------------------------------------|------------------|---------------------|--------------------------|
| —                                          | 0                | 84                  | 2.4813(2)                |
| 0.8                                        | 3                | 90                  | 2.4797(2)                |
| 3.4                                        | 1                | 108                 | 2.4822(3)                |
| 3.4                                        | 2                | 98                  | 2.4820(2)                |
| 3.4                                        | 3                | 110                 | 2.4809(3)                |
| 3.4                                        | 5                | 99                  | 2.4836(3)                |
| 3.4                                        | 7                | 86                  | 2.4836(4)                |
| 51.0                                       | 3                | 92                  | 2.4814(3)                |

系の粘性とゼオライト Y 生成量の関係を説明するために、分子量の異なる PVP の水溶液粘度の測定を行った。Fig. 4-5 に、還元粘度  $\eta_{sp}/C$  と濃度 C の関係を示す。(4-1) 式を用いて三種類の異なる PVP 試料の平均分子量は、8,000、34,000 および 510,000 であることがわかった。また比粘度  $\eta_{sp}$  と濃度 C の関係を Fig. 4-6 に示す。Fig. 4-4 に示された生成量の極大値に相当する濃度における比粘度が、斜線で示した領域内にはいるので反応系における最適濃度の存在が示唆される。

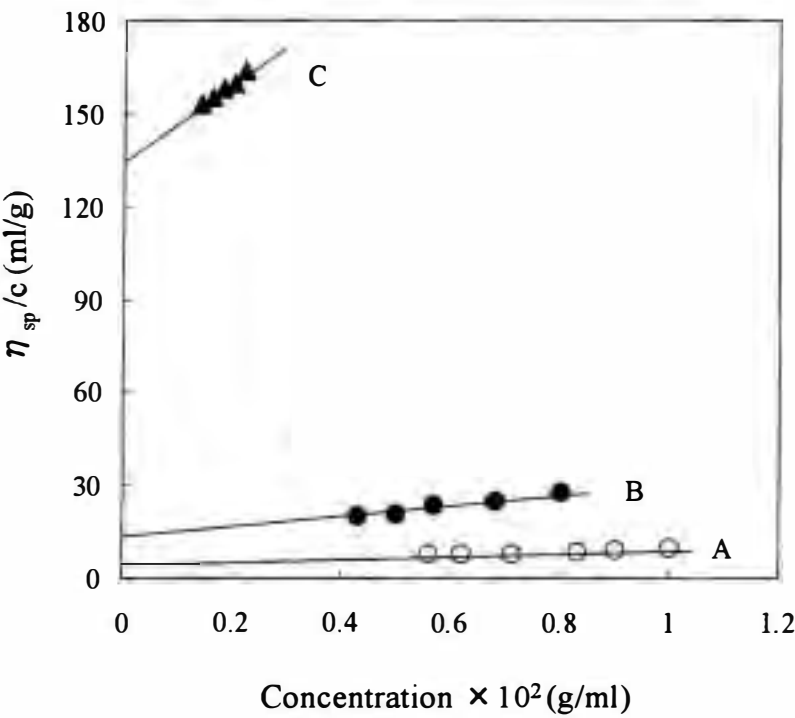


Fig. 4-5 Relationship between reduced viscosity and concentration of poly(vinyl pyrrolidone) for three different samples: (A) 8,000; (B) 34,000; (C) 510,000.

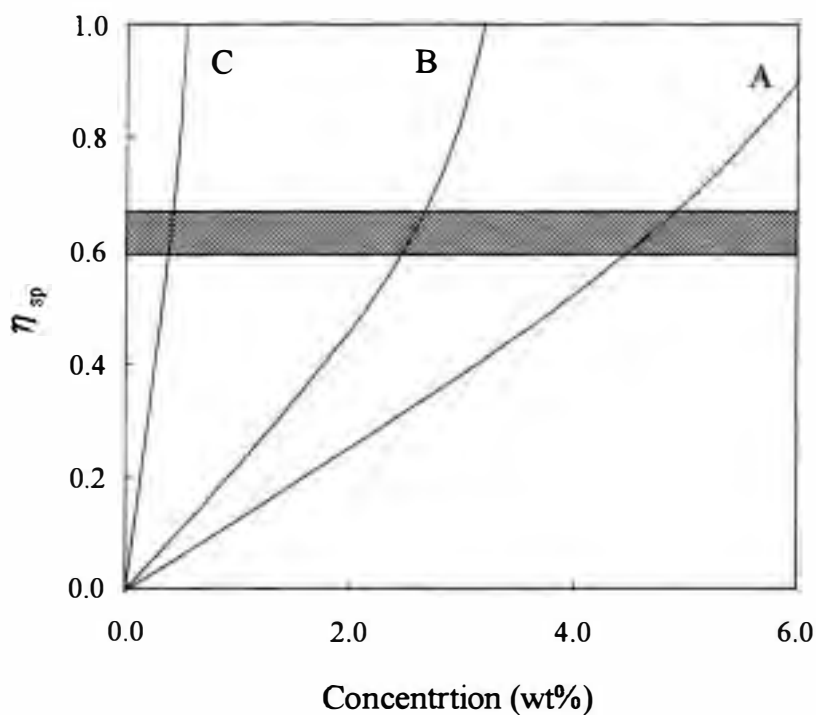


Fig. 4-6  $\eta_{sp}$  vs. concentrations of PVP for different molecular weight: (A) 8,000; (B) 34,000; (C) 510,000. The shaded region is the  $\eta_{sp}$  values corresponding to the approximate concentration for the maximum amount of crystallization in Fig. 4-4.

合成過程で観察された系の粘性の様子を模式的に Fig. 4-7 に示す。最初、系の粘性はポリマーの分子量と濃度に依存しているが、粘性は徐々に低下し、熟成期の1時間が経過し、結晶化が進むにつれてゼオライトとポリマーの共沈が起こり、系の粘性はほとんどポリマー不在系と変わらなくなることが観察された。このことから、ポリマーはゼオライトに取り込まれ、PVAと同様にポリマー-ゼオライト複合体を形成していると考えられる。

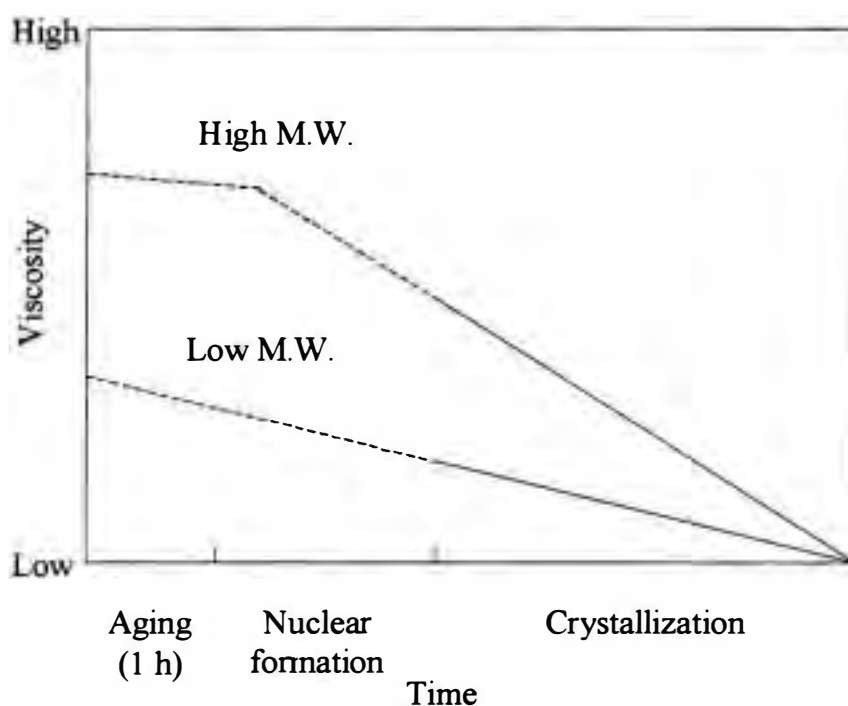


Fig. 4-7 Scheme of viscosity change in reaction system.

#### 4.3.4 SEMによる生成物の形態観察

Fig. 4-8 に、1%PVP 存在系で 80°C、15 h の反応で得られたゼオライト Y の反応生成物およびか焼生成物の SEM 写真を示す。反応生成物(a)では、粒子表面に細かな凹凸も多く観察される。600°C、24 h か焼させたか焼生成物(b)では、反応生成物に比べて粒子のエッジがシャープであり、粒子表面は滑らかである。これらから反応生成物で見られた結晶表面に観察される凹凸は PVP ポリマーであると考えられる。PVP 存在系生成物でも、第二章および第三章の PVA とゼオライトのように、PVP とゼオライトが複合体が形成しているものと考えられる。

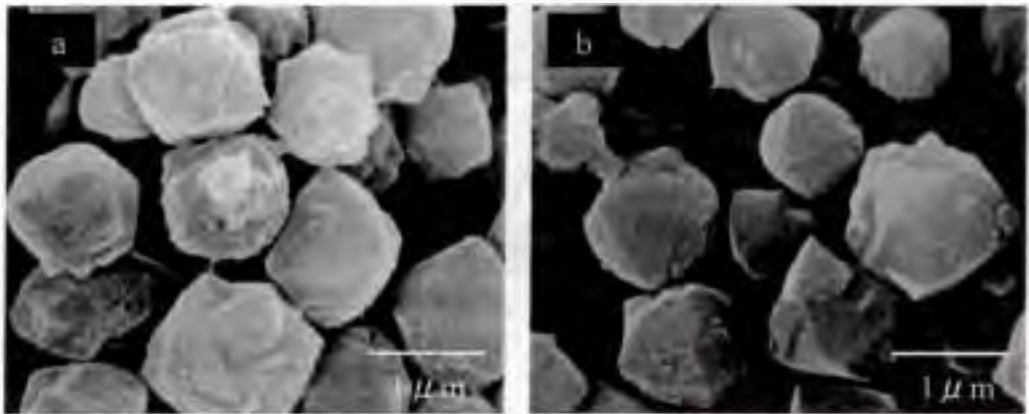


Fig. 4-8 SEM photographs of zeolite Y synthesized in the presence of poly(vinyl pyrrolidone) (a) and the zeolite Y after calcination for 24 h at 600 °C in air (b). Bars indicate 1  $\mu$  m.

#### 4.4 結論

合成反応時に PVP が分解し、低分子化する事がないことが明らかとされた。PVP 存在系では、合成における適正な粘性度が存在していることを見出した。また、PVP 存在系での核生成と結晶成長の見かけの活性化エネルギーはそれぞれ PVA 存在系およびポリマー不在系と同程度であり、PVA 存在系同様、結晶核生成速度と結晶化速度はポリマーの存在によって影響されないことがわかった。

中性ポリマー存在下におけるゼオライト合成では、中性ポリマーの粘性度が結晶生成に大きく支配していることを見出した。

#### 4.5 参考文献

- 1) F. E. Bailey and L. G. Imhof Jr, J. Polym. Sci., **32**, 517 ~ 518 (1958).
- 2) M. Yoshida and Y. Goto, J. Soc. Inorg. Mater. Japan, **13**, 326 ~ 335 (2006).

## 第五章 カチオン性ポリマーであるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド 存在下でのゼオライト Y の合成と生成物のキャラクタリゼーション

### 5.1 はじめに

1930 年にゼオライトの合成が報告されて以降、様々な合成方法が提案されてきた。一般的な合成方法として、出発物質に無機塩基、アルミナ、ケイ酸および水を用いる方法が多く、研究者によって採用されてきた。1967 年に無機塩基の代わりに有機塩基を用いる新しいゼオライト合成方法が報告された<sup>1)</sup>。最近、Goto et al.<sup>2)</sup>や Myatt et al.<sup>3, 4)</sup>によって高分子存在系におけるゼオライト合成が報告されている。

1993 年に Goto et al.<sup>2)</sup>は高分子であるゼラチン存在下でのゼオライト Y 合成を行い、X 線による結晶学的解析から複数の種類のゼオライト結晶がゼラチン分子と複合した反応生成物を得た。さらにか焼によって生成物からゼラチン分子を除去することに成功した。得られたゼオライト Y 結晶は平均粒子径が約  $1\mu\text{m}$ 、粒度分布幅が  $0.43 \sim 3.73\mu\text{m}$  であり、市販のゼオライト(ZCP-50、触媒化成)の  $4.71\mu\text{m}$ 、 $0.34 \sim 42.21\mu\text{m}$  に比べて非常に小さく、分布幅も狭いものであった<sup>2)</sup>。この系では結晶生成開始までの誘導期間が短くなることが見出され、初期段階での溶液の粘性が、誘導期間における核の発生、ゼオライトの粒子サイズおよび形状に影響を与えるためであると考察した。その後、彼らは中性の合成ポリマーであるポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン存在下でゼオライトを合成し、ゼラチンを用いた場合と同様の結果を得た<sup>5, 6)</sup>。ポリビニルアルコールを含む反応系ではゼオライトの生成はポリマーの粘性によって促進される。しかし核生成は多量のポリマーによって抑制され、これは絡み合ったポリマーの側鎖部分にある水酸基によるものと推論された。1994 年に Myatt et al.<sup>3, 4)</sup>はポリエチレングリコール、ドデシル硫酸ナトリウム、セチルトリメチルアンモニウムブロミドを用いたゼオライト A の合成を報告している。彼らは反応系中に存在する様々な界面活性剤が核形成と結晶成長過程に及ぼす影響について考察を行っている。この方法により Goto et al.の結果と同様に、得られたゼオライト A 結晶は均一で微細な粒度分布を持つ結晶であった。さらに誘導期間が短くなることを見出しており、界面活性剤がゼオライト形成のテンプレートとして働いたのではないかと考えた。

第 5 章では、カチオン性ポリマーとしてポリジアリルジメチルアンモニウムクロライドを用い、ゼオライト Y の結晶化メカニズムについて研究した結果を報告する。様々な反応条件で得られた生成物について X 線回折分析、SEM 観察および BET 測定

によってキャラクタリゼーションを行った。

## 5.2 実験方法

### 5.2.1 試料および試薬

ゼオライト Y 合成のための試薬としてはアルミン酸ナトリウム(関東化学 1 級)および水酸化ナトリウム(和光純薬 特級)を用いた。シリカ源としてはコロイダルシリカは Ludox HS-40(含有量 30.2wt%、DuPont)を用いた。ポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド ( $(C_8H_{16}ClN)_n$ , PAMAC) は平均分子量約 30,000、25wt% 水溶液の市販品(FC-1、モーリン化学)を入手してそのまま用いた。

合成反応終了後、生成物から未反応のケイ酸イオン、アルミン酸イオン、水酸化物イオンおよびナトリウムイオンを分離するために透析膜として分画分子量 12,000 ~ 14,000 のセルロースチューブ(三光化学)を用いた。さらに透析によって得られた固体生成物からホモポリマーを除去するために細孔サイズ 0.1 $\mu$ m のニトロセルロース製メンブレンフィルター(東洋濾紙)が用いられた。

固体生成物中に含まれるゼオライト Y を定性および定量するためゼオライト Y の標準試料として市販の ZCP-50(平均粒子径 5 ~ 10 $\mu$ m、触媒化成)を用いた。

### 5.2.2 合成方法

試薬はゼオライト Y が得られるバッチ組成  $4^t8Na_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 12SiO_2 \cdot 360H_2O \cdot xPAMAC$  ( $x=0 \sim 5 \times 10^3$ ) となるように反応溶液を調製した。はじめに、ガラス製スナップバイアル中で 2.20g のアルミン酸ナトリウムと 4.01g の水酸化ナトリウムを 15ml の蒸留水に溶解しアルカリおよびアルミナ混合水溶液を調製し、これを A 液とした。続いて B 液として、100ml のガラス製ビーカーに 0g(ポリマー不在系)から 22g の範囲で PAMAC を取り、続いて蒸留水を全量で 25g となるよう加えた。続いて 200ml のポリメチルペンテン製ビーカーにコロイダルシリカ水溶液 13.85g を取り、B 液を攪拌しながら徐々に加え均一溶液とし、次いで A 液を加え完全に透明均一となるまで攪拌した。ここで溶液中の全水分量は 49.7g であり、PAMAC を除いては溶液全量に対して 82.7% を占めている。PAMAC 濃度は合成系中に含まれる全水分量に対する wt% で示した。こうして得られた溶液を室温で 1 時間静置し熟成後、この溶液をポリメチルペンテン製三角フラスコに移し、温度 60 ~ 90 $^{\circ}$ C に保ったウォーターバス中に 1 ~ 96 h 静置し反

応を行った。黄白色の沈殿物を含む溶液をセルロースチューブに移し透析液の pH が 8.0 以下となるまで透析水を取り替えた。透析後、黄白色の沈殿物をメンブレンフィルターを用いて溶液とろ別し、繰り返し蒸留水を用いて洗浄することによってホモポリマーを除去した。ろ別洗浄した固形物を 60℃、24 h 乾燥し反応生成物を得た。この反応生成物中には非晶性ゼオライト前駆体、ゼオライト Y 結晶および PAMAC が含まれている。その後、この試料をか焼処理、X 線分析、SEM 観察に供した。

### 5.1.3 反応生成物のか焼処理

反応生成物から PAMAC を除去するため 600℃で 24 h か焼した。か焼物は 60% RH に保ったデシケータ内に保存し、X 線回折分析、BET 測定、SEM 観察に用いた。反応生成物中から除去されたポリマーの量はか焼前後の重量を測定することで決定した。か焼によって、共存するポリマーの 3 ～ 6%に相当する物が炭質物として残存していることがわかった。しかしながらか焼生成物中に残ったこの炭質物はわずかであるため後のポリマー量の計算に大きな影響はない。か焼前後の試料の重量は 20℃、60% RH の状態で保ち、水分率が平衡となったものを用いて測定を行った。この試料に含まれる水分率は 10%であることを TG により確認した。

### 5.2.4 X 線回折分析

生成物およびか焼物に含まれるゼオライト Y は常法の粉末 X 線回折によって同定し、定量を行った。測定は粉末 X 線回折装置(RAD-2C、理学電機)を用いて行った。回折に用いた X 線はニッケルフィルターを使用し単色化した CuK<sub>α</sub>線を用い、加速電圧 30kV、電流 40mA で行った。測定は第二章と同じ条件で行い、発散スリット 1deg、散乱スリット 1deg、受光スリット 0.3mm を用い、シンチレーションカウンタにより計測した。測定範囲は 2 ～ 80° とし、ステップ角 0.02deg およびスキャンスピード 2.00° / min で走査した。試料はメノウ乳鉢を用いて 200mesh 程度に粉碎したものを深さ 0.5mm の充填溝を持つガラス製試料板に充填して測定に供した。生成物中のゼオライト Y 量はポリマーを含む生成物あるいは、か焼生成物の X 線回折強度から(5-1)式によって求めた。

$$\text{Zeolite Y (\%)} = 100(I_{\text{cr}}/I_s), \quad (5-1)$$

ここで  $I_s$  は標準物質(ZCP-50)からの回折強度であり、 $I_{\text{cr}}$  は生成物の結晶部分からの回

折強度である。ここで  $I_{cry}$  は  $I_{tot} - I_{amor}$  に置き換えられ、 $I_{tot}$  と  $I_{amor}$  はそれぞれ試料の全回折強度とアモルファス部分からの回折強度である。回折強度はそれぞれ 331、553、642 および 751 面に相当する  $2\theta = 15.5^\circ$ 、 $23.4^\circ$ 、 $26.8^\circ$  および  $31.2^\circ$  における回折ピークを用いて測定した。それぞれの回折ピーク強度の和は(5-1)式における相対結晶化度の計算に用いられた。本法では4つのピーク強度のみから生成量を評価しているため、その定量精度は $\pm 5\%$ であった<sup>4)</sup>。ここで用いた標準試料は非晶性不純物、例えばケイ酸ナトリウムを少量含むことが SEM 観察から認められた。

### 5.2.5 反応生成物の SEM 観察と BET 測定

反応生成物の形態観察は、SEM 装置(JSM-5400、日本電子)を用いて加速電圧 20kV で行った。

窒素吸着測定には ASAP2000(島津)を用いて BET 式からマイクロポア領域およびメソポア領域における比表面積と細孔容量を計算した。試料は  $150^\circ\text{C}$ 、4 Torr(533 Pa)の減圧下で 12 h 以上乾燥したものを用い、測定は相対圧 0.014 ~ 1.000 の範囲で行った。分析はマイクロポア領域(0.4 ~ 2 nm)とメソポア領域(2 ~ 80 nm)にわけて行った。

## 5.3 結果と考察

### 5.3.1 PAMAC 存在下でのゼオライト Y の合成

Fig. 5-1 に反応生成物とか焼生成物の X 線回折強度(XRD)と  $2\theta$  の関係を示す。ゼオライト Y 標準物質(ZCP-50)、3%ポリマー存在系反応生成物(Table 5-1 の試料 B3 参照) および後者をか焼して得られたか焼物について Fig. 5-1(a)、(b)および(c)にそれぞれ示した。いずれの試料も同じ位置にのみピークがあり、相対強度も同じであることから、これら試料中には結晶性物質としてゼオライト Y のみが存在していることを示している。反応の初期段階で得られた生成物のか焼物の X 線回折パターンを Fig. 5-1(d)に示す。この XRD パターンにはアモルファス物質に由来する回折が広い範囲にわたって存在する。533 面に由来するピークを拡大して示したように、ピーク周辺の最も低い強度を基準としてアモルファスのベースラインを引くことが出来る。(3-1)式から得られた結晶化度の計算結果を Table 5-1 に示す。

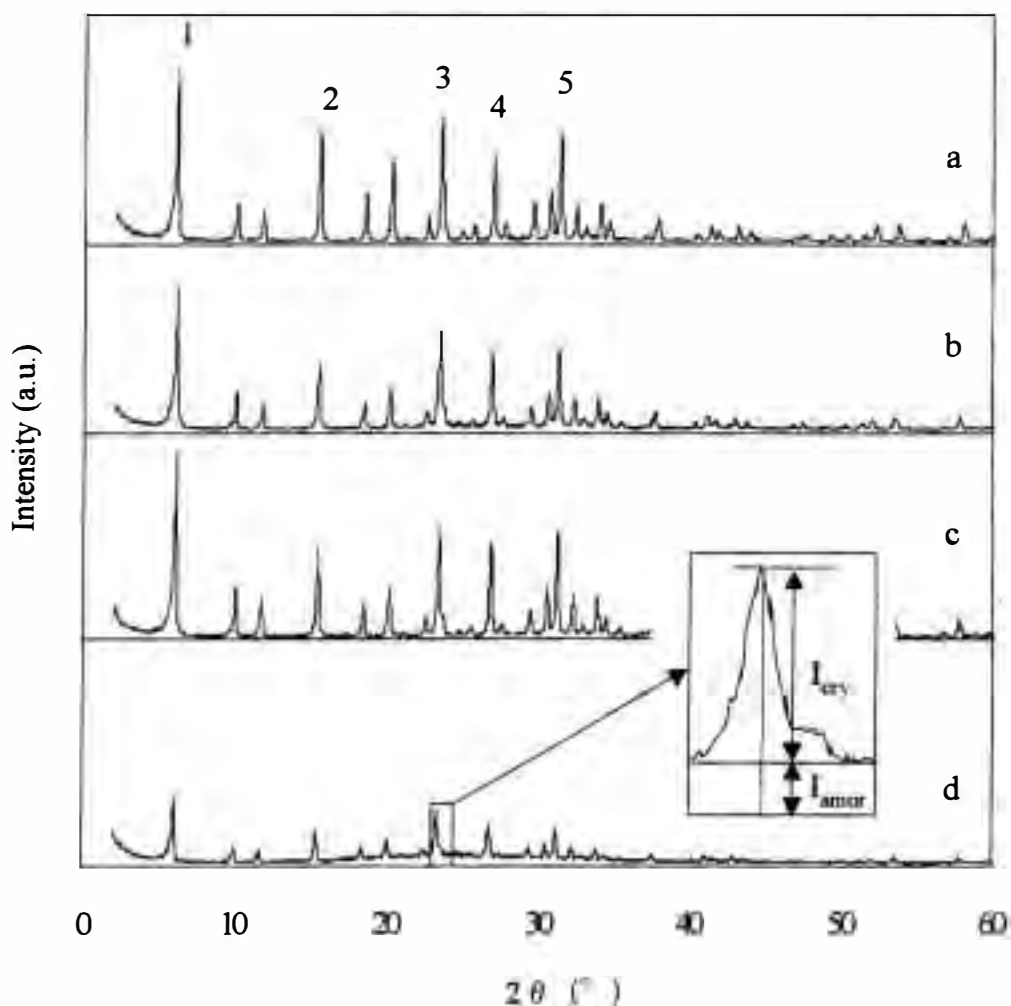


Fig. 5-1 Powder-XRD patterns: (a) standard material (ZCP-50), (b) the reaction product obtained at the reaction system of 3% PAMAC at 80°C for 20 h, (c) the calcined material of sample (b) and (d) the calcined material for the product obtained from the reaction system at 80°C for 10 h. The intensity diffracted from the latter sample consists of the intensities diffracted from the amorphous (  $I_{\text{amor}}$  ) and the crystalline (  $I_{\text{cry}}$  ) parts. As an example, the magnification view of the sharp diffraction peak at  $2\theta = 23.4^\circ$  , which corresponds to 553 plane is shown in the enclosed rectangular region of Fig. 5-1(d).

Peaks designated by 1, 2, 3, 4 and 5 represent 111, 331, 553, 642 and 751, respectively.

Table 5-1 に様々な反応条件で PAMAC 存在系および不在系で得られた生成物の分析結果を示す。Table 5-1 第 5 カラムは反応生成物中のポリマー量を示している。系中に存在するポリマーの全量がゼオライトおよびゼオライト前駆体と共に生成物に含まれるとすると、反応生成物に含まれるポリマー量はポリマー濃度が 1、3、4、5 および 8%での合成において、理論上それぞれ 13、25、32、42 および 68wt%と計算される。実際の結果はこれらに相当する値が 5(試料 A)、12(試料 B3)、12(試料 C)、18(試料 D)および 21wt%(試料 E)であったが、これは計算値の 1/2 から 1/4 を示している。これは添加ポリマー量に比例して洗浄中に系外に溶出するホモポリマー量が増加することを示している。か焼物は2つの成分、ゼオライト前駆体と結晶を含んでいると考えられる。加熱反応によってゼオライト前駆体がゼオライト結晶に完全に転換することは重要である。試料 A、B3、C、D および E の第 6 カラムの結晶化度についての比較からか焼物中のゼオライトの量はポリマー存在量には依存しないことがわかる。

試料 B1、B2 および B3 から、前駆体を含むか焼生成物中のゼオライト量は、反応温度 80℃、3%ポリマー存在系では反応時間の増加と共に急速に増加することがわかる。反応温度 80℃ではポリマー存在系の方が不在系よりゼオライトの生成速度が大きいことがわかる。これはポリマー存在系の誘導期間はポリマー不在系より短いことを示唆している。

Table 5-1 Results of zeolite Y synthesized in PAMAC present and absent systems at various reaction conditions

| Samples              | Reaction conditions   |               |             | Amount of PAMAC<br>in reaction product<br>(wt%) <sup>a</sup> | Amount of zeolite Y<br>in calcined product<br>(wt%) <sup>b</sup> |
|----------------------|-----------------------|---------------|-------------|--------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|
|                      | Conc. of<br>PAMAC (%) | Temp.<br>(°C) | Time<br>(h) |                                                              |                                                                  |
| PAMAC present system |                       |               |             |                                                              |                                                                  |
| A                    | 1                     | 80            | 15          | 5                                                            | 105                                                              |
| B1                   | 3                     | 80            | 5           | 13                                                           | 0                                                                |
| B2                   | 3                     | 80            | 10          | 12                                                           | 24                                                               |
| B3                   | 3                     | 80            | 20          | 12                                                           | 98                                                               |
| C                    | 4                     | 80            | 20          | 13                                                           | 106                                                              |
| D                    | 5                     | 80            | 20          | 18                                                           | 90                                                               |
| E                    | 8                     | 80            | 50          | 21                                                           | 102                                                              |
| F                    | 3                     | 60            | 96          | 20                                                           | 85                                                               |
| G                    | 3                     | 90            | 20          | 11                                                           | 100                                                              |
| PAMAC absent system  |                       |               |             |                                                              |                                                                  |
| O1                   | —                     | 80            | 5           | —                                                            | 0                                                                |
| O2                   | —                     | 80            | 10          | —                                                            | 4                                                                |
| O3                   | —                     | 80            | 18          | —                                                            | 102                                                              |

<sup>a</sup>. The amount of PAMAC in reaction product is the weight difference between the products before and after calcination. The weights of the samples before and after calcination were corrected by subtraction of the amount of adsorbed water estimated as about 10% at the condition of 60% RH and 20°C.

<sup>b</sup>. Calculated from equation (5-1).

### 5.3.2 SEM による生成物の形態観察

Fig. 5-2 に反応生成物のか焼前後の SEM 写真を示す。直径約  $1\mu\text{m}$  の均一な粒子が観察される(Fig. 5-2a および 2b)。か焼物がシャープなエッジと表面を持つものに対して、未か焼粒子は比較的丸みを帯び滑らかな表面を持つことがわかる(Fig. 3-2c および 2d)。これは粒子表面に付着していたポリマーがか焼によって除去されたためと考えられる。

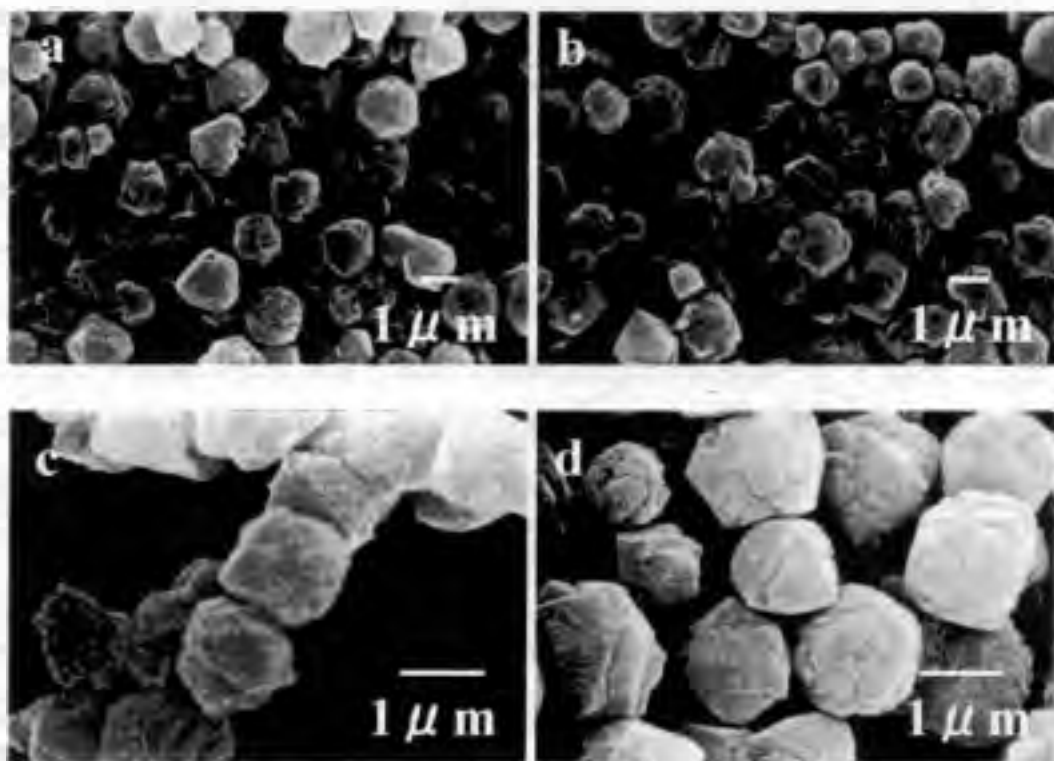


Fig. 5-2 SEM photographs of B3 (a) and calcined material (b). High magnifications are also shown in (c) and (d), respectively.

Fig. 5-3 にポリマー不在および存在系、反応温度  $80^{\circ}\text{C}$  で反応時間を様々に変化させて得られたか焼物の SEM 写真を示す。ポリマー不在系では反応時間 5 h でスムーズな表面を持つアモルファス状の大きな凝集体が観察される(試料 O1)。対照的に、ポリマー存在系では直径約  $0.2\mu\text{m}$  の微細な粒子からなるアモルファス状凝集体が観察される(試料 B1)。ポリマー不在もしくは存在系でアモルファス物質と結晶の両者に形態的な差異が生じることがわかる。不在系で生成したアモルファス物質(試料 O2)は 10 時間後には試料 O1 よりも小さくなることがわかる。この観察結果は X 線回折分析の結果とも一致する(Table 5-1)。対照的に、存在系では丸みを帯びた結晶と結晶表面に

付着したアモルファス状の微細な粒子が観察される(試料 B2)。18 時間後、ポリマー不在および存在系いずれでも結晶成長が完全に完結していることがわかる。不在系では直径約 5 ～ 6 $\mu\text{m}$  のシャープなエッジを持つ大きな結晶が観察され(試料 O3)、一方存在系では直径約 1 $\mu\text{m}$  の丸みを帯びた均一な結晶が観察される(試料 B3)。これらの結果は反応系中のポリマーがゼオライトの核生成と結晶成長に重要な役割を果たしていることを示唆している。

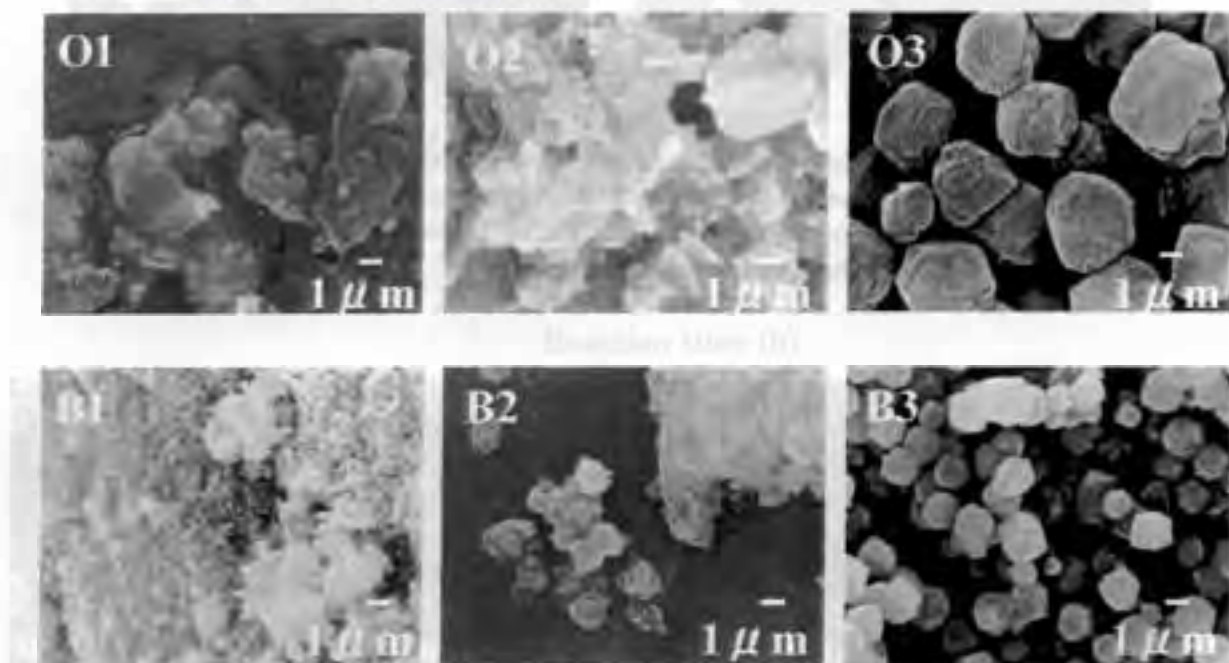


Fig. 5-3 SEM photographs of zeolite Y synthesized at 80°C in the presence and the absence of polymer. Samples and their preparation conditions are shown in Table 5-1. Reaction products synthesized for different times: polymer absent system; O1, 5 h; O2, 10 h; O3, 18 h, and polymer 3% present system; B1, 5 h; B2, 10 h; B3, 20 h.

Fig. 5-4 に、ポリマー存在系で反応初期段階に得られた試料 B1 の塊状生成物(Fig. 5-4a)と生成物の内部を拡大したもの(Fig. 5-4b)を示す。アモルファス粒子の内部に埋もれるようにいくつかの直径約 1 $\mu\text{m}$  の結晶が観察される。なお、Table 5-1 の試料 B1 のゼオライト生成量は 0%であり、SEM 観察結果との違いは、この系の反応初期段階での結晶生成の不均一性に由来していると考えられる。

Fig. 5-5 にポリマー存在系、反応時間 20 h で様々な温度で合成した反応生成物の SEM 写真を示す。比較的均一で丸みを帯びた直径約 1 ～ 2 $\mu\text{m}$  の粒子が観察される。反応の終了段階では反応温度が結晶のサイズや形状に及ぼす効果は認められなかった。

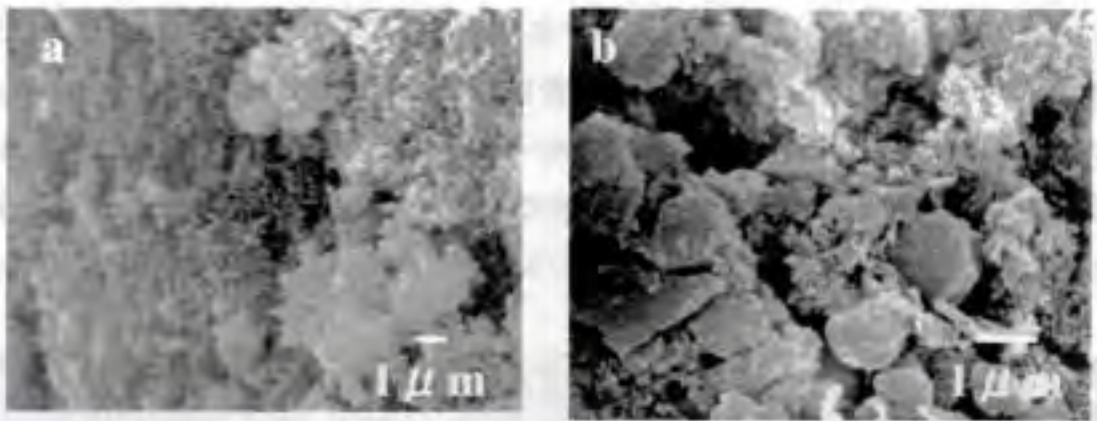


Fig. 5-4 SEM photographs of zeolite Y (Sample B1) synthesized in the presence of 3% polymer at 80°C for 5 h. Appearances of the lump product formed at initial stage of the reaction near the induction period (a) and the high magnification view of the interior part of lump (b).

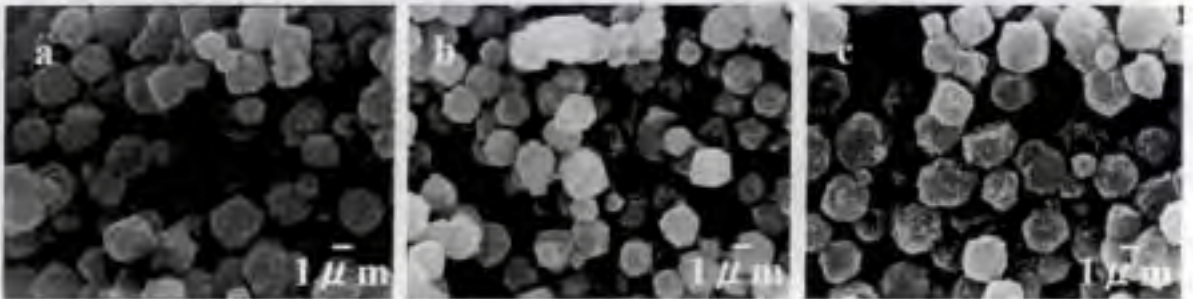


Fig. 5-5 SEM photographs of reaction products synthesized in the presence of 3% polymer for 20 h at different temperatures: (a) 60°C, (b) 80°C, (c) 90°C.

### 5.3.3 PAMAC-ゼオライト複合体およびゼオライトの生成メカニズム

Fig. 5-6 に様々な反応温度における、か焼生成物に含まれるゼオライトの量と反応時間の関係を示す。Fig. 5-6a と 6b はそれぞれポリマー存在系と不在系の結晶生成曲線を示している。いずれの温度でも誘導期間があり、反応温度の上昇と共に減少することがわかる。ゼオライトの生成量は反応の初期段階から徐々に増加し、S 字曲線に沿って急激に増加し、完全な結晶化にむけて進行する。一方、ポリマー不在系では、Fig. 5-6b に示されるように結晶化の反応は反応終了段階まで爆発的に進行することがわかる。これらの特徴的な曲線は後藤ら<sup>4,5,6)</sup>によってポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドンおよびゼラチンについて報告されている。

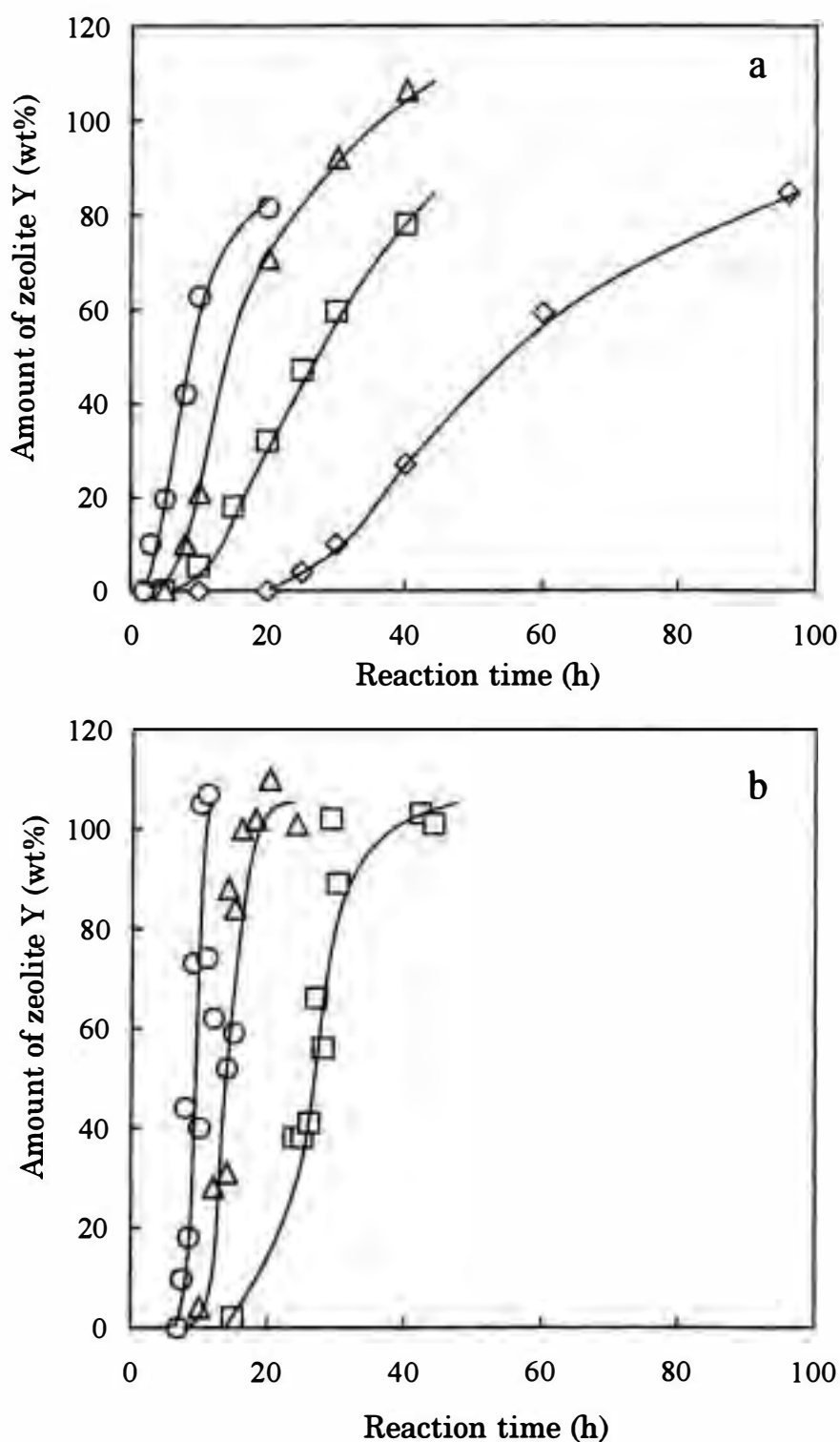


Fig. 5-6 Relationship between the amount of zeolite Y in calcined product and reaction time at different reaction temperatures: (◇)60°C, (□) 70°C, (△) 80°C, (○) 90°C. Reaction conditions: (a) 3% PAMAC; (b) absence of polymer.

Hsu<sup>7)</sup>と Culfaz<sup>8)</sup>は結晶成長速度は反応系中に生成するゼオライト結晶の量に比例し、動力学的式である(5-2)式に従って反応が進行することを報告している。

$$dz/dt = kZ, \quad (5-2)$$

ここで  $Z$  は時間  $t$  におけるゼオライトの生成量であり、 $k$  は速度定数である。

(5-2)式から(5-3)式が導かれる。

$$\ln Z = -kt + \ln Z_0, \quad (5-3)$$

ここで  $Z_0$  は  $t=0$  の時のゼオライト生成量である。 $Z_0$  は(5-3)式を用い直線を  $t=0$  の  $\ln Z$  軸まで外挿することによってのみ決定される値である。

(5-3)式に従ってプロットした結果を Fig. 5-7 に示す。 $\ln Z$  と  $t$  の直線関係を  $\ln Z=0$  の  $t$  軸に外挿することで誘導期間を求めることができる。

Fig. 5-7b に示すように、ポリマー不在系では、全反応過程において  $\ln Z$  と  $t$  には良い直線関係が見られ、反応温度の上昇と共に曲線の傾きも増加することがわかる。対照的に、ポリマー存在系では(Fig. 5-7a)、その曲線は異なる傾きを持つ2つの直線から成っている。これは反応の後半よりも前半の方が結晶化が速い事を意味している。このカチオン性ポリマーに特徴的な挙動は、結晶化反応の後半ではポリマーの粘性効果によって、結晶表面への化学種やクラスターの供給<sup>9)</sup>が阻害されることを示唆している。

反応の初期段階での直線の傾き(Fig. 5-7a)から  $k$  値を決定し、Fig. 5-8 に  $\ln k$  と  $1/T$  の関係を示す。ここで  $T$  は絶対温度である。アレニウスの式に従い、Hsu と Culfaz によって提案された方法によって結晶化の見かけの活性化エネルギー  $E_c$  を求めた。核生成の活性化エネルギーについては Hsu によって提案された結晶生成モデルに基づき、次に示す仮定から求めた。つまり、結晶の成長が結晶核の量において最大になった時点から始まり、結晶核の最大量は温度によって変化しないと仮定した。このことから核生成の速度定数  $k_n$  は誘導期間の逆数に比例すると考えられる<sup>7)</sup>。この仮定を元にして、核生成の見かけの活性化エネルギー  $E_n$  を Fig. 5-8 の点線で示される  $\ln k_n$  と  $1/T$  の直線関係から求めた。ポリマー存在系と不在系から得られた結果を Table 5-2 に示す。

いずれの場合も  $E_c$  の値は  $E_n$  よりも大きく、 $E_c$  の値はほぼ同程度であった。 $E_n$  の値がポリマー不在系よりポリマー存在系の方が小さいことは、ポリマーが核生成において重要な役割を担っている事を示唆している。第二章では系中に存在する PVA の粘性効果により核を形成する活性化学種の部分的過飽和状態が実現しやすくなったと推論した。これは Fig. 5-4 に示した SEM 観察の結果とも一致する。この点で、核生成と結晶化の見かけの活性化エネルギーは他のゼオライトについて報告されたいくつか

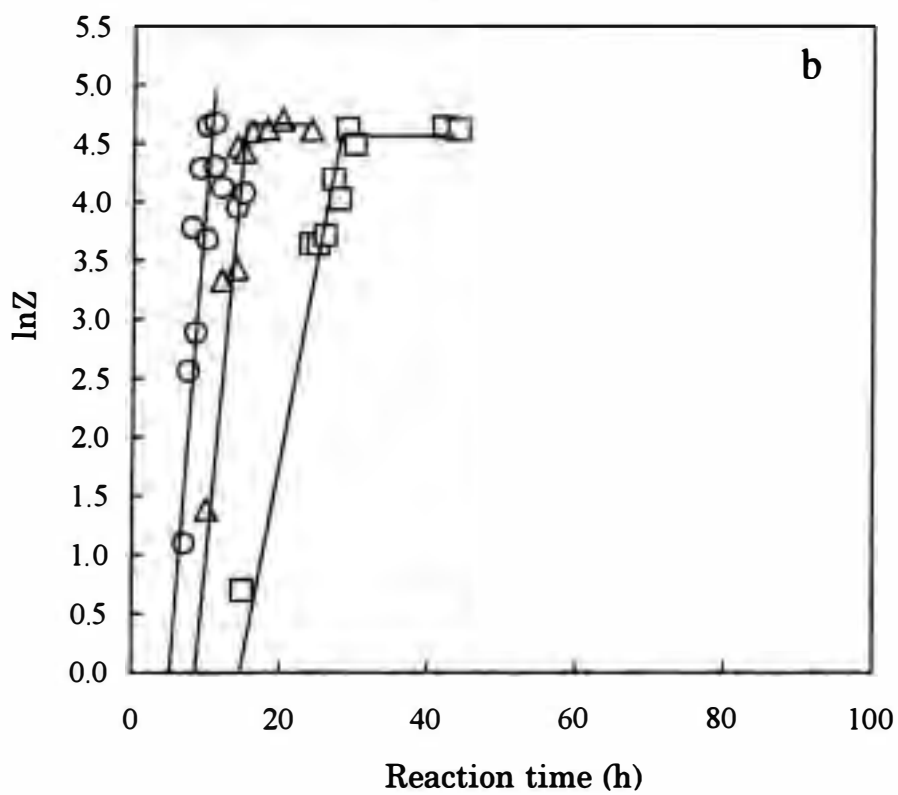
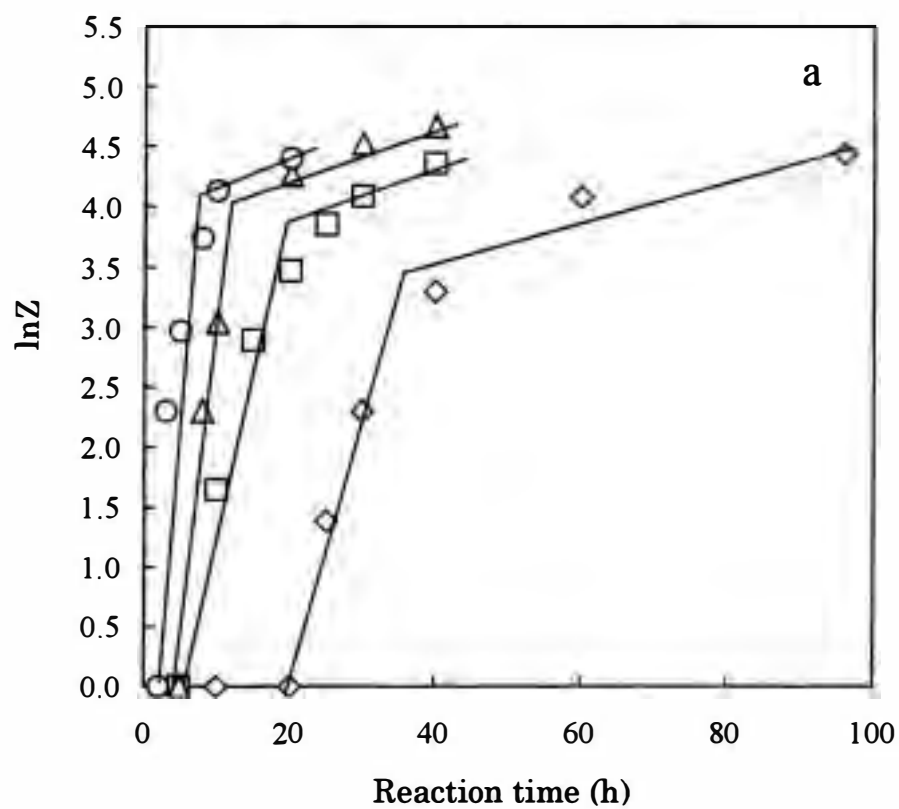


Fig. 5-7  $\ln Z$  versus reaction time,  $t$  (h). Reaction conditions: (a) 3% PAMAC; (b) absence of polymer.

のデータとほぼ同じであった<sup>8)</sup>。

Fig. 5-7a で示された反応の後半部分の活性化エネルギーを  $\ln Z$  と  $t$  の直線プロットの傾きから決定した。計算された活性化エネルギーは  $4.8\text{kJ/mol}$  であり、この値はポリマー不在系で得られたものよりはるかに小さいことがわかる。これは絡み合ったカチオン性ポリマー鎖が結晶の成長表面に存在することでケイ酸イオンとアルミン酸イオンからなる活性クラスターの供給を阻害していることを示唆しており、反応の前半部分と比較して低い活性化エネルギーは結晶の活性サイトへのクラスターの拡散律速によるものであり、おそらくクラスターの回転拡散に由来するものであると推察される。結晶表面に吸着しているランダムな形態のポリマーはカチオン性の側鎖部分と結晶表面アニオン性サイトとのイオン相互作用によりセグメント運動が抑制され、その結果クラスターの拡散速度は減少し、反応の後半では拡散速度支配となると考えられる。

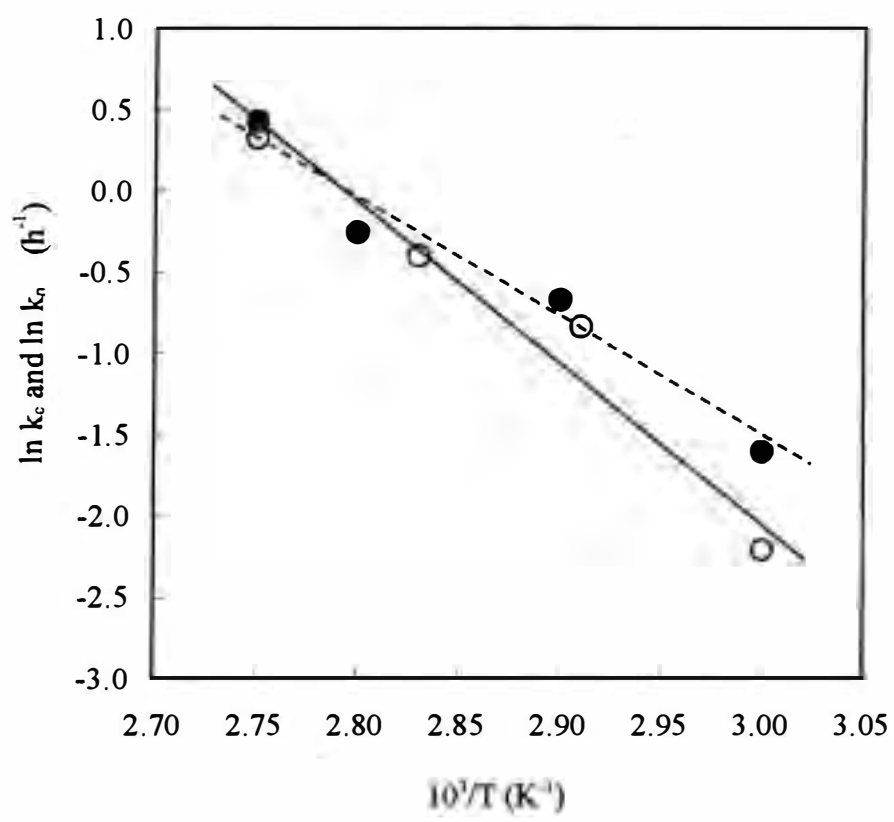


Fig. 5-8 The relationships between  $\ln k_c$  and  $\ln k_n$  versus  $1/T$ :  $k_n$ , nucleation ( $\cdots \bullet \cdots$ );  $k_c$ , crystallization ( $- \bigcirc -$ ).

Table 5-2 Apparent activation energies of nucleation and crystallization of zeolite in PAMAC present and absent reaction systems

| Reaction system applied      | Nucleation,<br>$E_n$ (kJ/mol) | Crystallization,<br>$E_c$ (kJ/mol) |
|------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| Polymer present <sup>a</sup> | 61.1                          | 81.4                               |
| Polymer absent <sup>b</sup>  | 69.5                          | 81.6                               |

<sup>a</sup> 3%PAMAC; temperatures: 60, 70, 80, 90°C.

<sup>b</sup> Temperatures: 70, 80, 90°C.

### 5.3.4 生成物の比表面積と細孔容量

Fig. 5-9a および 9b に生成物に含まれるポリマーの量とマイクロポア部分の比表面積と細孔容量の関係を示す。か焼前後の比表面積の値はポリマー量が 12%まで変化せず、ポリマー量が増加するに従いわずかに増加する傾向にある。後者の効果は付着したポリマーと、か焼後にゼオライトに残存している炭質物に窒素ガスが吸着したことによるものであると考えられる。同様の傾向は含有ポリマー量と細孔容量の関係(Fig. 3-9b)でも観察されるが、ポリマー含有量が低い場合、ゼオライトのみと比較して値が小さくなる。

細孔容量の低下はゼオライトの細孔を塞いだことによるものと考えられる。窒素ガス吸着におけるポリマーの効果をゼオライトの量を基準にして再プロットすることで評価した。この曲線を Fig. 5-9a および 9b に点線で示した。ポリマー量の増加と共に見かけの細孔容量も増加していることがわかる。これは付着しているポリマーに窒素ガスが吸着していることを示している。5%ポリマー含有生成物では、他の生成物と異なり、ガス吸着量がゼオライトのみより低下していることがわかる。これはポリマーによって塞がれた細孔のガス吸着量の方がポリマーに吸着する量より大きいためと考えられる。

Fig. 5-10a に生成物に含まれるポリマーの量とメソポア部分の比表面積の関係を示す。か焼前後の比表面積の値はポリマー量が増加するに従い次第に増加する傾向にある。これは生成物に含まれるポリマーとか焼物に残存している炭質残渣に窒素ガスが吸着したことによると考えられる。ポリマーの効果を評価するためゼオライトの量を基準として再プロットし、Fig. 5-10a に点線で示した。ポリマー量の増加と共に見かけの比表面積も増加していることがわかり、ポリマーに窒素ガスが吸着していることを示唆している。Fig. 5-10b に生成物に含まれるポリマー量とメソポア部分の細孔容量を示す。ポリマー量が 12%の時、細孔容量はポリマー不在系に対して  $0.03\text{cm}^3/\text{g}$  減少し、ポリマー量が 16%以上の場合、再び増加する傾向にある。これはポリマーがメソ

ポア領域の細孔を遮蔽しているためと考えられ、18%では粒子とホモポリマーによる新たな細孔が生成するため、吸着量が増加するのではないかと考えられる。ゼオライトの量を基準として再プロットした見かけの細孔容量とか焼生成物の値を比較すると5%ポリマー存在系生成物以外、ほぼ同じ値を取ることがわかる。これは1~4%ポリマー存在系では、メソポア部分にポリマーが存在しても細孔容量に大きな影響を与えない事を示唆している。5%ポリマー存在系で見かけの細孔容量がか焼物の値より大きくなるのは、生成物中のポリマーに窒素ガスが吸着したためと考えられる。

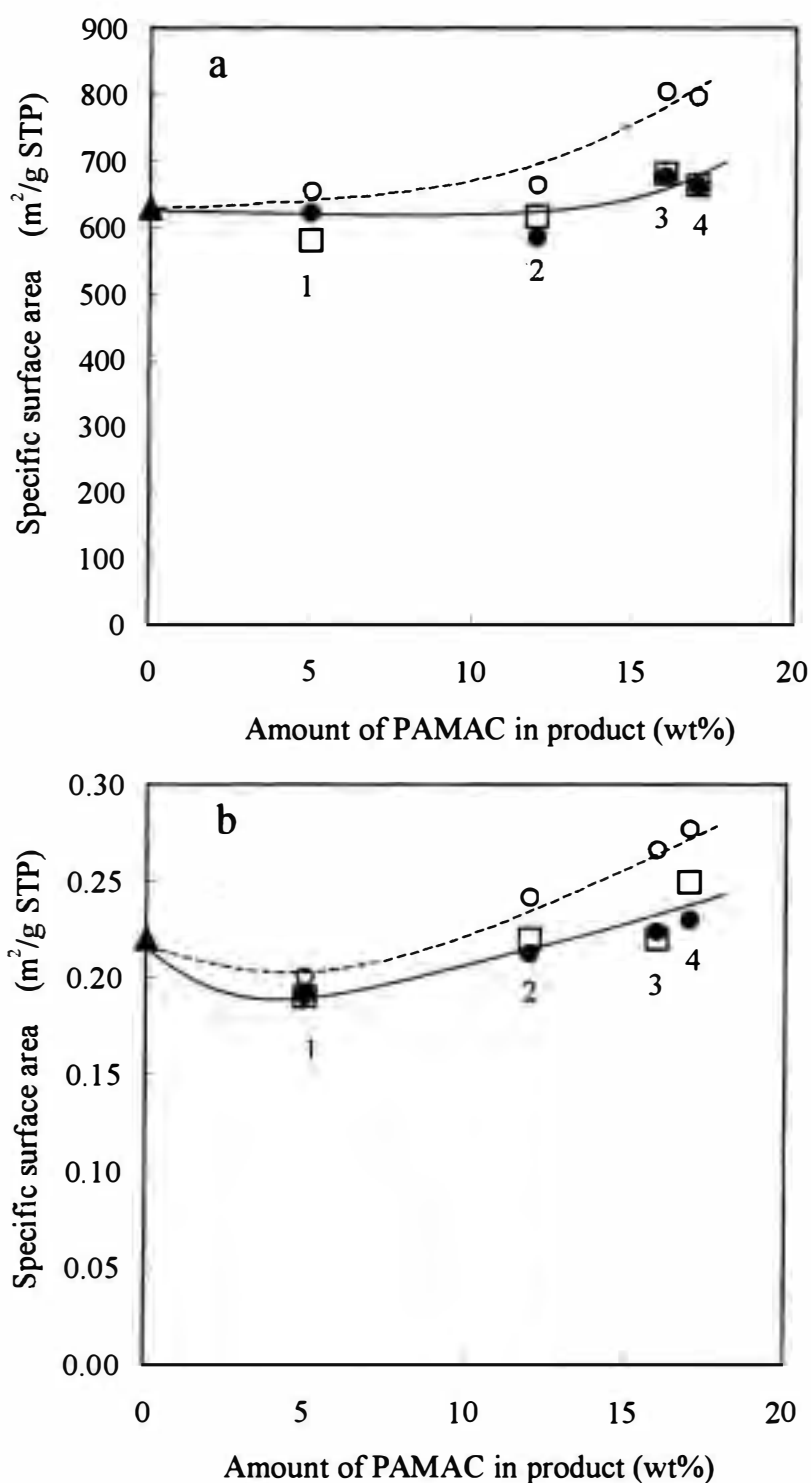


Fig. 5-9 Relationships of the amount of PAMAC in products versus (a) specific surface area and (b) pore volume of micropore: (▲) zeolite synthesized in the absence of polymer, (●) reaction product, (□) after calcination and (○) recalculated values on the bases of the weight of zeolite. Numbers designated as 1 and 2 correspond to the samples A and B in Table 5-1. Numbers 3 and 4 are the samples prepared by using reaction system containing 4 % and 5 % of polymer at 80°C for 20 h.

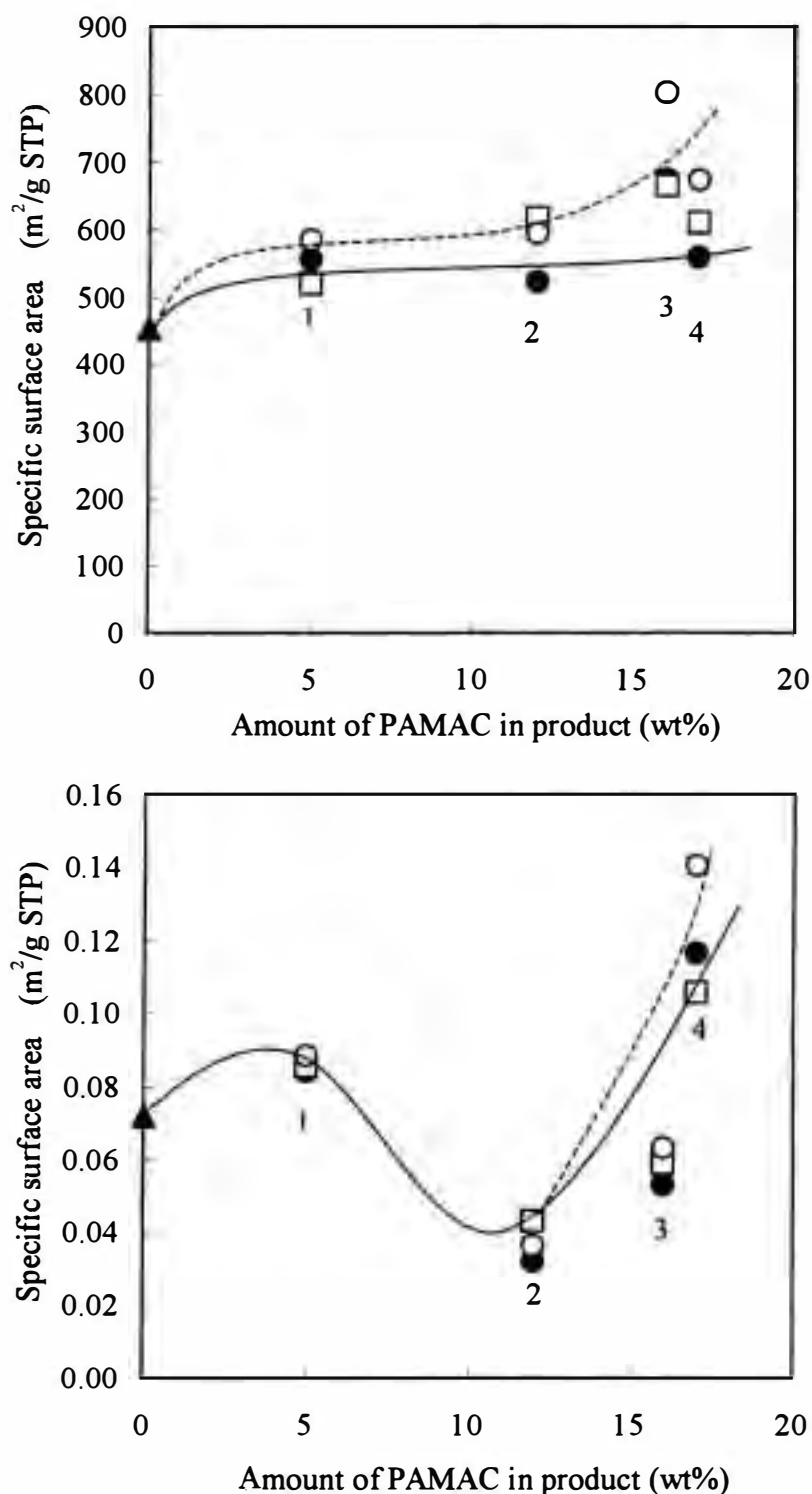


Fig. 5-10 Relationships of the amount of PAMAC in products versus (a) specific surface area and (b) pore volume of mesopore: (▲) zeolite synthesized in the absence of polymer, (●) reaction product, (□) after calcination and (○) recalculated values on the bases of the weight of zeolite. Numbers designated as 1 and 2 correspond to the samples A and B in Table 5-1. Numbers 3 and 4 are the samples prepared by using reaction system containing 4 % and 5 % of polymer at 80°C for 20 h.

## 5.4 結論

カチオン性ポリマーであるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド (PAMAC) 存在下で水熱合成法により得られたゼオライト Y 結晶は従来法で得られたものより均一微細なものであり PVA、PVP 存在系で得られたものと同程度であった。

PAMAC 存在下では誘導期間は短くなるが、結晶化速度はポリマー不在系と同程度であった。これは他の合成ポリマー、例えばポリビニルアルコールやポリビニルピロリドンと同様である。

核生成と結晶生成の見かけの活性化エネルギーは他のゼオライトについて報告されている値と同程度であった。しかし、カチオン性ポリマー存在下では反応の後半段階に特徴的な現象、すなわち結晶化速度が急速に低下し一定速度となり、その速度が反応の終了まで維持されることが見出された。反応後半の活性化エネルギーを計算することで拡散律速メカニズム、すなわち結晶化におけるカチオン性ポリマー効果は、成長中の結晶表面上にあるポリマー鎖がアニオン性化学種からなる活性クラスターの結晶成長サイトへの拡散を抑制することであると推定した。

## 5.5 参考文献

- 1) R. L. Wandlinger and G. T. Kerr, U. S. Pat., 3,308,069 (1967).
- 2) Y. Goto, H. Saegusa, and K. Koizumi, Synthesis of microporous materials, vol. I "Molecular Sieves" (M. L. Occelli, and H. E. Robson, eds.), Van Nostrand Reinhold, New York, 31 ~ 41 (1993).
- 3) G. J. Myatt, P. M. Budd, and C. Price, Zeolites, **14**, 190 ~ 197 (1994).
- 4) P. M. Budd, G. J. Myatt, and C. price, S. W. Carr, ZEOLITES, **14**, 198 ~ 202 (1994).
- 5) 後藤義昭, 高橋昌秀, 新井幸三, 粘土科学, **34**, 213 ~ 220 (1995).
- 6) 後藤義昭, 高橋昌秀, 吉田正人, 新井幸三, 粘土科学, **34**, 221 ~ 227 (1995).
- 7) A. C. T. Hsu, AIChE Journal, **17**, 1311 ~ 1315 (1971).
- 8) A. Culfaz and L. B. Sand, ACS Adv. Chem. Ser., **121**, 140 ~ 151 (1973).
- 9) D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, 341 (1974).

## 第六章 カチオン性ポリマーゼオライトY複合体によるアンモニウムイオン およびリン酸イオンの吸着

### 6.1 はじめに

最近、各地の湖沼、河川、海域で生活排水や産業廃水の流入による富栄養化が進行しており、例えば赤潮の発生による漁業への深刻な被害、藻・水草の大量発生に伴う悪臭発生、景観に及ぼす悪影響や藻、微生物の発生による水道水のカビ臭等が多数報告されている。アンモニウムイオンとリン酸イオンが富栄養化の主たる原因物質であると考えられており、両イオンに関する汚染調査と対策が行われている<sup>1)~6)</sup>。通常、廃水および上下水道処理には活性汚泥法や生物膜法が主に用いられている。これらの方法では汚水中の有機物の処理は出来るが、リン酸イオンやアンモニウムイオンについて水質汚濁防止法で規定されているレベル(各々8mg/lおよび10mg/l)まで除去することは困難であることが知られている<sup>7)</sup>。これらのイオンの除去について、これまで適切な処理技術がまだ充分に開発されておらず、両イオンに対する有効な吸着除去剤が望まれている<sup>8)</sup>。

ゼオライトは結晶内に多数の細孔を有しており、細孔内には交換性陽イオンが存在している。ゼオライトは水中で陽イオン交換体として働き、特にアンモニウムイオンに対して選択的にイオン交換による吸着作用を持つことが報告されている<sup>9, 10, 11, 12)</sup>。陰イオンであるリン酸イオンに対しては原理的に吸着を示さないものであるが、高濃度においてわずかに吸着することが報告されている<sup>13)</sup>。そこで、リン酸イオン吸着特性を持つ物質とアンモニウムイオン吸着特性を持つゼオライトからなる複合体を合成できれば、両イオンを一剤で同時に吸着除去しうる高性能吸着剤と成りうる可能性がある。

ゼオライト合成において、低分子量である有機塩基を用いることで様々な種類のゼオライトが得られることが報告されている<sup>14, 15, 16)</sup>。しかし高分子量であるポリマーを用いて合成が行われた例はほとんどない。第二章、第三章、第四章および第五章で示したように、著者はポリビニルアルコールとポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド (PAMAC)存在下でゼオライトY合成を行い、ポリマーとゼオライトの複合体を得ることに成功した。PAMACは分子量約30,000の高分子量ポリマーで、側鎖部分にカチオンサイトをもち、Cl<sup>-</sup>がイオンの結合している。水溶液中ではこのCl<sup>-</sup>は解離し、リン酸イオンと交換することによって吸着が期待できる。

そこで第六章では、種々の比率を持つPAMAC-ゼオライトY複合体を水熱合成法により作製し、その複合体のアンモニウムイオンとリン酸イオンの吸着について検討した結果を報

告する。

## 6.2 実験方法

### 6.2.1 試料および試薬

ゼオライト Y 合成用試薬としてアルミン酸ナトリウム(関東化学 1 級)および水酸化ナトリウム(和光純薬 特級)を用いた。コロイダルシリカは Ludox HS-40(含有量 30.2wt%、DuPont)を用いた。ポリジアリルジメチルアンモニウム クロライド  $((C_8H_{16}ClN)_n$ 、PAMAC)は平均分子量約 30,000、25wt%水溶液の市販品(FC-1、モーリン化学)を入手しそのまま用いた。

合成反応終了後、反応物から未反応のケイ酸イオン、アルミン酸イオン、水酸化物イオンおよびナトリウムイオンを分離するために透析膜として分画分子量 12,000 ~ 14,000 のセルロースチューブ(三光化学)を用いた。さらに透析によって得られた固体生成物からホモポリマーを除去するために細孔サイズ 0.1 $\mu$ m のニトロセルロース製メンブレンフィルター(東洋濾紙)を用いた。

固体生成物中に含まれるゼオライト Y を定性および定量するためゼオライト Y の標準試料として市販 ZCP-50(平均粒子径 5 ~ 10 $\mu$ m、触媒化成)を用いた。

アンモニウムイオンおよびリン酸イオンの吸着実験に用いる試薬として塩化アンモニウム(和光純薬、特級)およびリン酸二水素カリウム(和光純薬、特級)を入手しそのまま用いた。

### 6.2.2 合成方法

合成は第五章 5.2.2 と同様の手順で行った。得られた試料は 20°C、60% RH に保ったデシケータ内で平衡に達するまで調湿保存した。このときの平衡水分量は 10%であることを TG 測定により確かめた。その後、この試料をか焼処理、X 線回折分析、SEM 観察、リン酸イオンおよびアンモニウムイオン吸着実験に供した。

X 線回折分析と SEM 観察は第二章と同様の方法で行った。

### 6.2.3 反応生成物のか焼処理

反応生成物中のポリマーを除去するため反応生成物のか焼処理は第三章 5.2.3 と同

じ手順で行い、か焼条件として空気中で温度 600℃、24 h とした。得られたか焼物は 60% RH に保ったデシケータ内で平衡水分量となるまで調湿保存したものを重量測定および X 線回折分析に供した。

#### 6.2.4 アンモニウムイオン吸着実験

アンモニウムイオン吸着実験は JIS K0101 法に従って行った。100ml ガラス製ビーカーにポリマー存在系もしくはポリマー不在系の生成物 0.5g を取り、 $\text{NH}_4\text{Cl}$  溶液(6.01、29.2 および 53.7mol/l)を 30ml 加え、最初の 1 時間は 15 分毎、その後は 30 分毎に攪拌を行った。5 時間後、上澄み液を 20ml 取り、遠心沈殿管に加え、遠心分離機を用いて固液分離し、その上澄み液を採取した。溶液中の  $\text{NH}_4^+$  イオンはインドフェノール青法に従い吸光光度計(UV-3100、島津)を用いて定量した。吸着量は吸着前後の溶液中の  $\text{NH}_4^+$  イオンの濃度から算出した。

#### 6.2.5 リン酸イオン吸着実験

リン酸イオン吸着実験は JIS K0102 法に従って行った。500ml ガラス製ビーカーにポリマー存在系もしくはポリマー不在系の生成物 1.0g を取り、 $\text{KH}_2\text{PO}_4$  溶液(0.74、2.21、3.68、7.35 および 11.0mol/l)を 200ml 加え、最初の 1 時間は 15 分毎、その後は 30 分毎に攪拌を行った。上澄み液を 20ml 取り、遠心沈殿管に加え、遠心分離機を用いて固液分離し、その上澄み液を採取した。溶液中の  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンはモリブデン青法に従い吸光光度計(UV-3100、島津)を用いて定量した。吸着量は吸着前後の溶液中の  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンイオンの濃度から算出した。

吸着のために用いた  $\text{PO}_4^{3-}$  イオン溶液は水溶液中ではほぼ中性を示す  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  試薬(和光純薬、特級)を選び、そのまま用いた。

### 6.3 結果と考察

#### 6.3.1 アンモニウムイオン吸着

Fig. 6-1 に 1、3 および 5%PAMAC ポリマー存在系複合生成物と不在系生成物の  $\text{NH}_4^+$  イオン溶液濃度に対する  $\text{NH}_4^+$  イオン吸着量の関係を示す。吸着実験に用いた試料はいずれも第三章で合成したものである(Table 3-1)。ポリマー存在系ではいずれも溶液

濃度の増加共に吸着量が直線的に増加することがわかる。また、ポリマー不在系に対してポリマー存在系ではポリマー量が 1、3 および 5%と上昇するに従い吸着量も増加し、本実験においてはポリマー含量が最大となる 5%ポリマー存在系では 53.7mol/l において最大 67mg/g の  $\text{NH}_4^+$  イオンを吸着することがわかる。第三章において、PAMAC 存在下で得られたか焼物は、ポリマー濃度の増加と共にゼオライトの比表面積も増加することが明らかとされており、さらに反応生成物中のポリマーはゼオライトの細孔を塞がないことがわかっている。Na 型ゼオライト Y には結晶内に交換性の  $\text{Na}^+$  イオン(直径 0.21nm)が存在しており、これが  $\text{NH}_4^+$  イオン(直径 0.22nm)と交換することによって選択的な吸着が行われる。(Fig. 6-2) これらのことから、共存するポリマーはゼオライトの  $\text{NH}_4^+$  イオン吸着サイトには影響しないことがわかる。第五章 Fig. 5-2 の SEM 写真から、PAMAC 存在系で得られたゼオライト結晶の表面には細かな凹凸が観察される。この凹凸により表面積が増加し、その結果  $\text{NH}_4^+$  イオン吸着量が増加したのではないかと考えられる。結晶内に含まれるすべての  $\text{Na}^+$  イオンが  $\text{NH}_4^+$  イオンと交換する場合、150mg/g の  $\text{NH}_4^+$  イオンが吸着可能であり、今回得られた最大値でも全体の 45%しか交換しておらず、さらに 83mg/l の  $\text{NH}_4^+$  イオンが吸着可能であることがわかる。(Table 6-1)

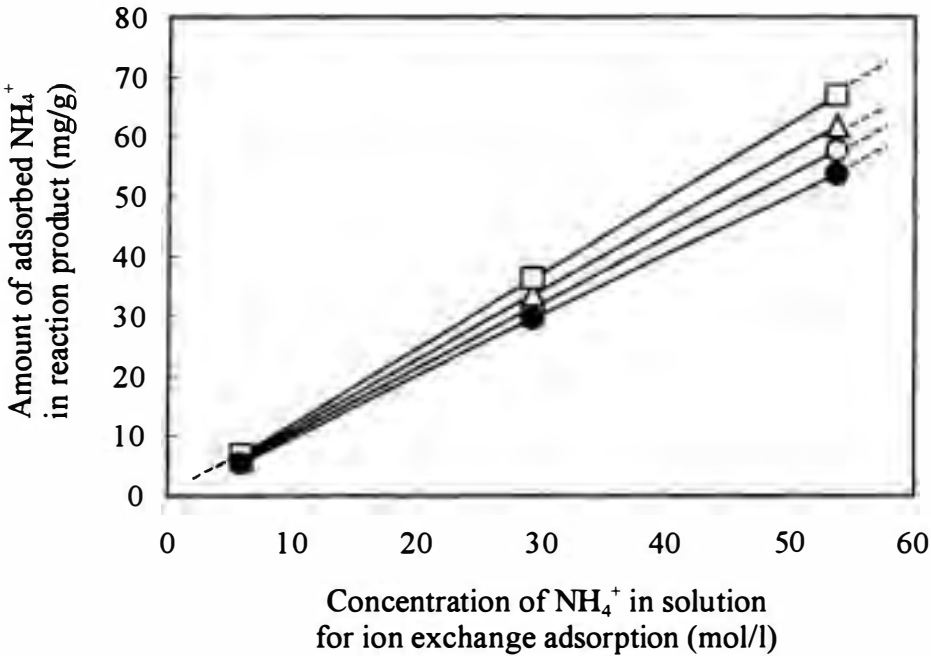


Fig. 6-1 Relationship between concentration of  $\text{NH}_4^+$  ion in solution for ion exchange adsorption and amount of absorbed  $\text{NH}_4^+$  ion in reaction product prepared at 80°C for 20 h: polymer present system (○) 1% PAMAC, (△) 3%, (□) 5% and polymer absent system (●).

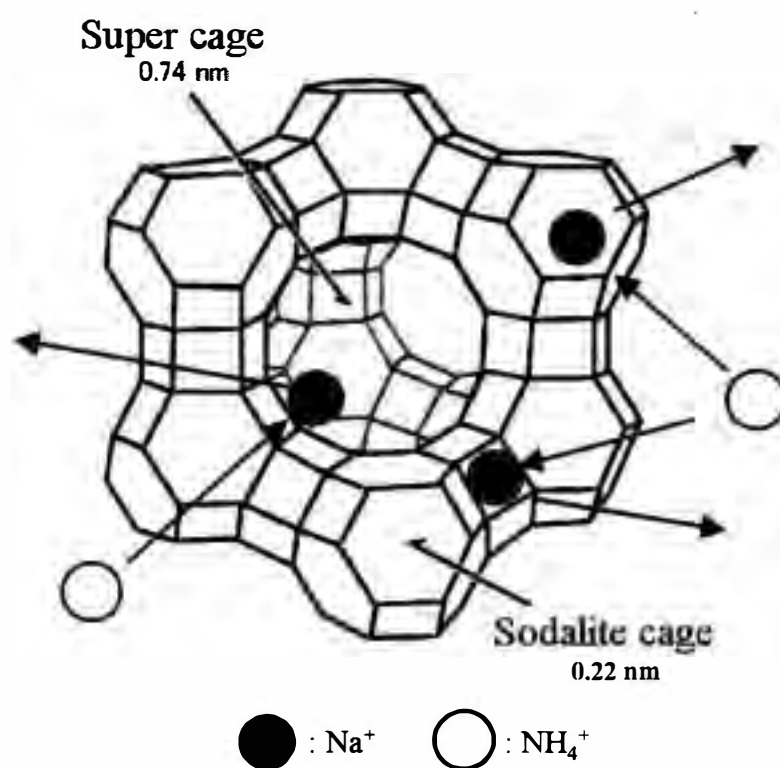


Fig. 6-2 Scheme of framework of Na type zeolite Y and ion exchange behavior between  $\text{Na}^+$  ion and  $\text{NH}_4^+$  ion.

Table 6-1 Amount of adsorbed  $\text{NH}_4^+$  ion for PAMAC-Zeolite Y composite

|                                                       | Amount of adsorption for $\text{NH}_4^+$ ion |                          |                |
|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------|--------------------------|----------------|
|                                                       | Measurement value (mg/g)                     | Theoretical value (mg/g) | Adsorption (%) |
| PAMAC-Zeolite Y composite (5% polymer present system) | 67                                           | 150                      | 45             |

### 6.3.2 リン酸イオン吸着

Fig. 6-3 に 1、3 および 5%ポリマー存在系と不在系生成物の  $\text{PO}_4^{3-}$  イオン溶液濃度に対する  $\text{PO}_4^{3-}$  イオン吸着量の関係を示す。吸着実験に用いた試料はいずれも第五章で合成したものである (Table 5-1)。ポリマー存在系生成物では、0.74 から 3.68mol/l の範囲での吸着量は一定であるが、3.68mol/l 以上では  $\text{PO}_4^{3-}$  イオン濃度の増加と共に吸着量も増加することがわかる。また、ポリマー量の増加と共に吸着量も増加し、5%ポリマー存在系では最大 45mg/g の  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンが吸着した。ポリマー不在系では、いずれの濃度でも  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンはほとんど吸着しないことから、ポリマー存在系生成物が含有する PAMAC が  $\text{PO}_4^{3-}$  吸着に寄与していると考えられる。Table 6-2 に 5%ポリマー存在系生成物の  $\text{PO}_4^{3-}$  イオン吸着量の理論値と実測値を示す。ポリマー中のカチオンサ

イトと  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンが 3:1 で吸着する場合、理論吸着量は 36mg/g であり、実測値よりも低い値である。これに対して 2:1 もしくは 1:1 で吸着している場合、理論吸着量はそれぞれ 54 もしくは 108mg/g であり、さらに 9 および 63mg/g 吸着する可能性がある。この場合のリン酸イオンのカチオンサイト占有率はそれぞれ 83 および 42% である。実測値と比較して  $\text{PO}_4^{3-}$  濃度 11.0mol/l で  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンとポリマーは 2:1 もしくは 1:1 で結合していると考えられる(Fig. 6-4)。  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンとポリマーが結合する場合、最初はそれぞれ 3:1 で結合しているが、高濃度域では  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンの量に対してカチオンサイトが不足してくるため 3.68mol/l 以上の濃度では、各々 2:1 もしくは 1:1 で再結合が行われるのではないかと考えられる。

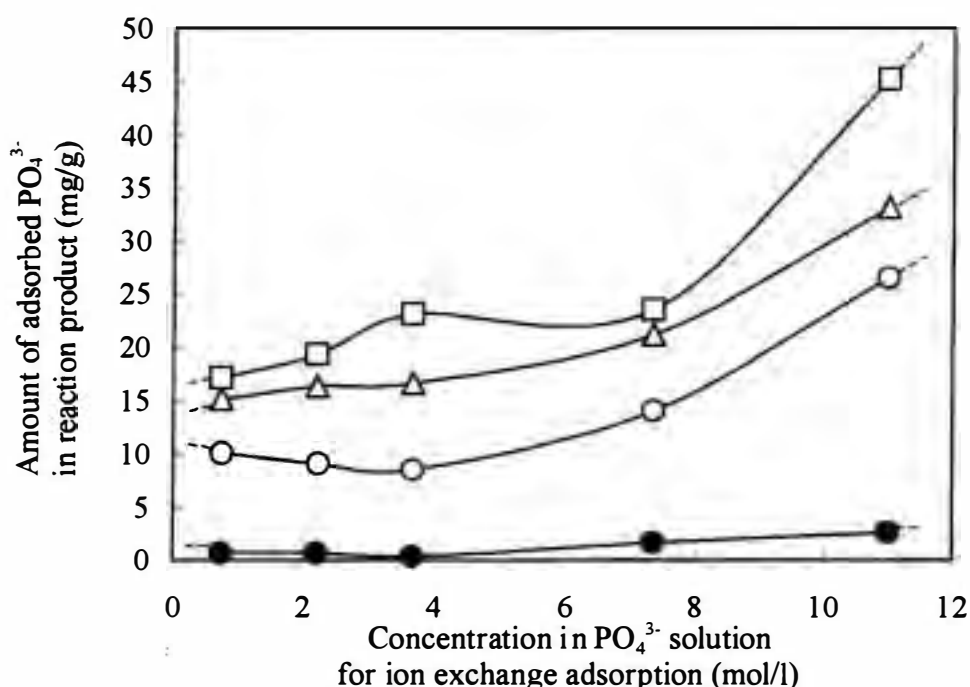


Fig. 6-3 Relationship between concentration of  $\text{PO}_4^{3-}$  ion in solution for ion exchange adsorption and amount of adsorbed  $\text{PO}_4^{3-}$  ion in reaction product prepared at 80°C for 20 h: polymer present system (○) 1% PAMAC, (△) 3%, (□) 5% and polymer absent system (●).

Table 6-3 に 5%ポリマー存在系生成物と現在までに市販、報告されている吸着剤の  $\text{NH}_4^+$  イオンと  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンの吸着能を示す。  $\text{NH}_4^+$  イオンでは、今回得られた 5%ポリマー存在系生成物は市販のゼオライト Y に比べて約 2~3 倍、  $\text{Li}_2\text{MnO}_3$  と比べて約 3 倍の吸着能力があることがわかる。市販のゼオライトは本研究で得られた生成物と比較して製品内にゼオライト以外にもバインダーなど多くの不純物を含んでいることが、吸着性能の差となったものと考えられる。  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンでは、ハイドロタルサイトの 60mg/g

に対して 45mg/g と劣るが、その他の吸着剤と比べて 2 ～ 45 倍の性能を有していることがわかる。本実験で得られた複合体は両イオンに対して吸着性能を有しており、一剤で  $\text{NH}_4^+$  イオンと  $\text{PO}_4^{3-}$  イオンの同時吸着が可能であることがわかる。

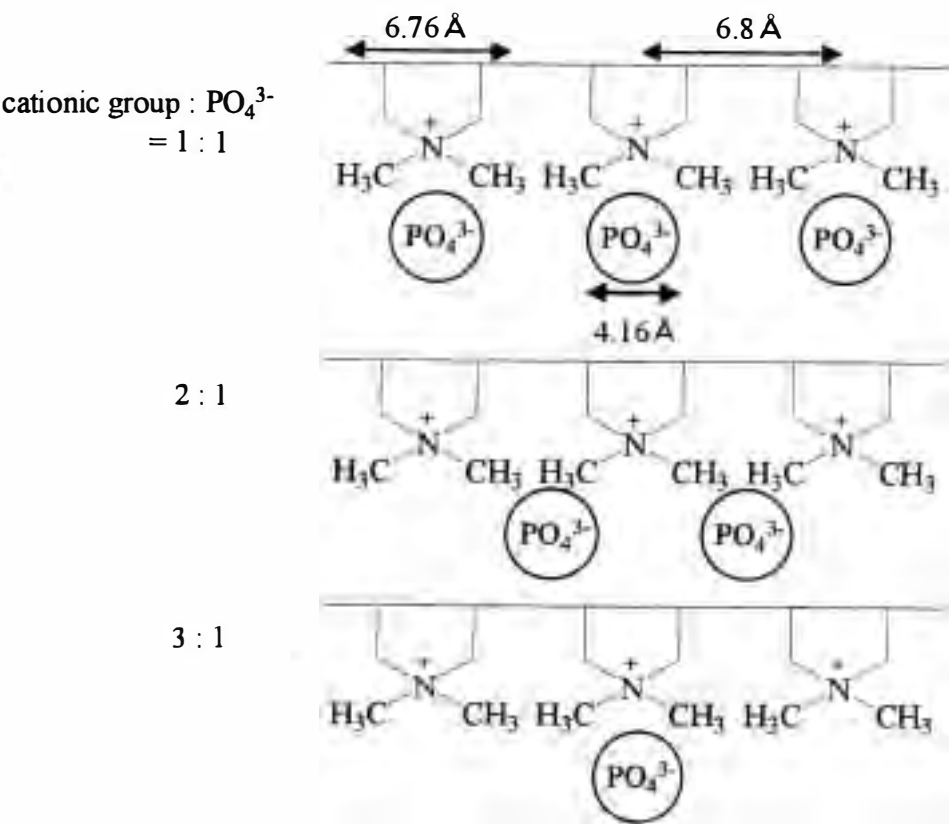


Fig. 6-4 Scheme of the adsorption of phosphate ion on the side chain of PAMAC.

Table 6-2 Amount of adsorbed  $\text{PO}_4^{3-}$  ion for PAMAC-zeolite Y composite

|                                                          | Amount of adsorption for $\text{PO}_4^{3-}$ ion |                             |                   |
|----------------------------------------------------------|-------------------------------------------------|-----------------------------|-------------------|
|                                                          | Measurement value<br>(mg/g)                     | Theoretical value<br>(mg/g) | Adsorption<br>(%) |
| PAMAC-Zeolite Y composite<br>(5% polymer present system) | 45                                              | 108 <sup>a)</sup>           | 42                |
|                                                          |                                                 | 54 <sup>b)</sup>            | 83                |
|                                                          |                                                 | 36 <sup>c)</sup>            | 125               |

<sup>a</sup> cationic group :  $\text{PO}_4^{3-}$  = 1 : 1

<sup>b</sup> cationic group :  $\text{PO}_4^{3-}$  = 2 : 1

<sup>c</sup> cationic group :  $\text{PO}_4^{3-}$  = 3 : 1

Table 6-3 Ion adsorption ability of various adsorbents

|                                                                        | NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> ion<br>(mg/g) | PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> ion<br>(mg/g) |
|------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------|
| 5% PAMAC-Zeolite Y composite                                           | 67                                         | 45                                          |
| Hydrotalcite <sup>12)</sup>                                            |                                            | 60                                          |
| Ni <sup>2+</sup> or Ca <sup>2+</sup> exchange mordenite <sup>13)</sup> |                                            | 23                                          |
| Prepolymer with NCO end group <sup>14)</sup>                           |                                            | 1.2 ~ 1.4                                   |
| Allophane <sup>13)</sup>                                               |                                            | 1 ~ 2                                       |
| Zeolite Y <sup>15)</sup>                                               | 12 ~ 34                                    |                                             |
| Li-MnO <sub>2</sub> <sup>16)</sup>                                     | 12                                         |                                             |

6.4 結論

カチオン性ポリマーである PAMAC 存在下で反応温度 80℃、反応時間 20 h の条件でポリマー濃度を 1、3、5、8%と変化させ合成を行うことで、PAMAC とゼオライトの複合体を得ることに成功し、これを用いて吸着実験を行った。ポリマー存在下で得られたポリマーゼオライト複合体はアンモニウムイオンを吸着し、その吸着量は 5%ポリマー存在系生成物に対しリン酸イオン濃度が 53.7mol/l の時、最大 67mg/g であった。この値は生成物中に含まれるゼオライトのアンモニウムイオン理論交換量の約 45%である。液中のアンモニウムイオン残渣も 8%とわずかであることから、この生成物はアンモニウムイオンを選択的に吸着し、さらにアンモニウムイオンを 83mg/g 吸着出来る可能性がある。また、ポリマー不在系生成物と比較してポリマー存在系生成物では、いずれの濃度でも吸着量が増加する傾向が見られた。これはポリマー存在系生成物の比表面積の増加によるものと考えられた。

PAMAC 存在下で得られたポリマーゼオライト複合体はリン酸イオンを吸着し、その吸着量は 5%ポリマー存在系で 45mg/g であり、ナトリウムイオンとの交換率は 45%でさらに 83mg/g 吸着できることがわかった。ポリマー不在系ではリン酸イオンを吸着しないことから、複合体中のポリマーがリン酸イオンと吸着していると考えられ、低濃度域ではポリマー中のカチオンサイトとリン酸イオンが 3:1、3.68mol/l 以上の高濃度域では 2:1 もしくは 1:1 で結合していると推定した。2:1 もしくは 1:1 で結合する場合、さらに 9 および 63mg/g 吸着する可能性があることがわかった。

本実験で得られた複合体のみでアンモニウムイオンとリン酸イオンの同時吸着が可能であることが明らかにされた。この複合体に含まれるゼオライトがアンモニウムイオンを吸着し、PAMAC がリン酸を吸着していると推測される。

現在までアニオン性ポリマー存在下でゼオライト合成を行って複合体を得て、得られた複合体のアンモニウムイオンやリン酸イオンの吸着挙動について研究を行った例は報告されていない。アニオン性ポリマーもカチオン性ポリマーと同様に陰イオン吸着除去に有効であると考えられ、著者はこのアニオン性ポリマー-ゼオライト複合体の研究を今後の課題と考えている。

## 6.5 参考文献

- 1) 青木繁樹, 荒井康夫, 石膏と石灰, **142**, 22 ~ 27 (1976).
- 2) 松野清一, 山田さつき, 中田勇一, 地本直紀, 石膏と石灰, **171**, 10 ~ 16 (1981).
- 3) 尾形保, 用水と廃水, **20**, 1, 86 ~ 91 (1978).
- 4) 赤松勲, 用水と廃水, **20**, 7, 47 ~ 53 (1978).
- 5) 赤松勲, 上島洋, 用水と廃水, **22**, 2, 59 ~ 65 (1980).
- 6) 猪狩俣将, 横山正一郎, 板矢柳太郎, 渡辺寛臣, 熊恒雄, 加藤啓介, 産業公害, **15**, 6, 37 ~ 45 (1979).
- 7) 山崎清, 大阪府立産業技術総合研究所報告, **4**, 13 ~ 17 (1991).
- 8) 同和工業, 特公 2006-150172.
- 9) D. W. Breck, Zeolite Molecular Sieves, John Wiley & Sons, New York, 589 - 590 (1974).
- 10) L. L. Ames Jr., 13th Pacific Northwest Industrial Waste Conference, Technical Extension Service, Washington State University, Pullman Washington, 135 ~ 152 (1967).
- 11) Dénes Kalló, Natural Zeolites '93, Int. Comm. Natural Zeolites, State University of New York, Brockport New York, 341 ~ 350 (1995).
- 12) 滝沢智, 桃井清至, 加納裕士, 衛生工学研究論文, **27**, 107 ~ 116 (1991).
- 13) 磯文夫, 後藤義昭, 町長治, 大澤善治郎, 無機マテリアル, **2**, 255, 100 ~ 107 (1994).
- 14) B. M. Lok and T. R. Cannon, C. A. Messina, Zeolites, **3**, 282 ~ 291 (1983).
- 15) モービルオイル, 特公昭 57-25490.
- 16) モービルオイル, 特公昭 56-49850.
- 17) P. M. Budd, G. J. Myatt, and C. Price, S. W. Carr, Zeolites, **14**, 190 ~ 202 (1994).
- 18) 川本有洋, 大久保彰, 大島久満, 桑原智之, 佐藤利夫, 第 50 回粘土科学討論会講演要旨集, 102 (2006).
- 19) Y. Goto, T. Matsumoto, and F. Iso, J. Clay Sci. Soc. Japan, **34**, 2, 102 ~ 107 (1994).
- 20) 帝人エコサイエンス, 特開平 07-194971.
- 21) 東ソー, 特開平 06-182197.
- 22) 産業技術総合研究所, 特開 2006-021132.

## 第七章 総括

本論文は、水溶性の中性ポリマーであるポリビニルアルコール(PVA)、ポリビニルピロリドン(PVP)およびカチオン性ポリマーであるポリジアリルジメチルアンモニウムクロライド(PAMAC)存在下におけるゼオライト Y 合成、得られたゼオライト結晶およびポリマー-ゼオライト複合体のキャラクタリゼーション、およびカチオン性ポリマー-ゼオライト複合体の水中イオンの吸着挙動についての研究をまとめたものである。以下に、得られた成果をまとめて示す。

PVA 存在下でゼオライト Y の合成を行うことによって、得られるゼオライト結晶は従来法より粒子径が小さく、粒度分布が狭いことがわかった。

ポリマー存在下でのゼオライト合成反応では、反応速度に対する温度効果は見られなかったが、結晶成長が開始されるまでの誘導期間が短縮され、結晶核生成を助長する事が示された。これはポリマーの粘性効果によりケイ酸イオンやアルミン酸イオンの溶液中での部分的な過飽和状態が実現しやすくなったことによると推論した。

ポリマー-ゼオライト複合体には水で抽出されるようなポリマーはほとんどなく、安定化された状態で存在しているが、ポリマー含量が 32%の複合体には抽出されるホモポリマーが存在した。(第二章)

PVA-ゼオライト複合体の比表面積と細孔容量は、ポリマー含量 26%の時 42%減少し、ブレンドでも約 24%減少することが見出され、ゼオライトの細孔はポリマーにより遮蔽されることがわかった。

PVA 存在下で合成された反応生成物の TG-DTA および質量分析を行い、得られた生成物中に含まれる PVA の脱水分解温度は PVA ホモポリマーのそれと比較して約 100℃高温側に上昇することが見出された。また、FT-IR スペクトルと差スペクトルの解析から、側鎖 OH がゼオライト表面と水素結合し、ポリマー分子は分子分散状態で安定化されていることがわかった。また、ポリマーとゼオライトの混合物でも、ポリマーの一部は結晶表面と水素結合により安定化されていることが示唆された。

ゼオライト-ポリマー複合体モデルにより、ポリマー鎖の長さ、 $L$ とゼオライト球状粒子表面上のポリマー相の厚さ、 $\ell_p$ との比、 $L/\ell_p$ が計算された。 $L/\ell_p$ 値が 3.5 をもつ 32%ポリマー-ゼオライト複合体には抽出されるホモポリマーが 4%存在したが、 $L/\ell_p$ 値が 4.7 以上でポリマー含量が 26%あるいはそれ以下の複合体には抽出されるホモポリマーは存在しなかった。このことから、 $L/\ell_p$ 値はポリマーとゼオライト間の相互作用パラメータになると考えられた。(第三章)

合成反応時に PVP が分解し、低分子化する事がないことが明らかとされた。PVP 存在系では、合成における適正な粘性度が存在していることを見出した。また、PVP 存在系での核生成と結晶成長の見かけの活性化エネルギーはそれぞれ PVA 存在系およびポリマー不在系と同程度であり、PVA 存在系同様、結晶核生成速度と結晶化速度の温度依存性は PVA ポリマーの存在によって影響されないことを明らかとした。(第四章)

カチオン性ポリマー(PAMAC)存在下で水熱合成法により得られたゼオライト Y 結晶は従来法で得られたものより均一微細なものであった。カチオン性ポリマー存在下では誘導期間は短くなるが、結晶化速度はポリマー不在系と同程度であった。核生成と結晶生成の見かけの活性化エネルギーは他のゼオライトについて報告されている値と同程度であった。しかし、カチオン性ポリマー存在下では反応の後半段階に特徴的な現象、すなわち結晶化速度が急速に一定速度まで低下し、その速度が反応の終了まで維持されることが見出された。反応後半の活性化エネルギーを計算することで拡散抑制メカニズム、すなわち結晶化におけるカチオン性ポリマー効果は、成長中の結晶表面上にあるポリマー鎖がアニオン性化学種からなる活性クラスターの結晶成長サイトへの拡散を制御することであると推定した。PAMAC 存在下でポリマー濃度を様々に変化させ合成を行うことで、様々な割合の PAMAC とゼオライトの複合体を得ることに成功した。(第五章)

PAMAC-ゼオライト複合体はアンモニウムイオンを吸着し、その吸着量は 5%ポリマー存在系生成物に対しリン酸イオン濃度が 53.7mol/l の時、最大 67mg/g であった。この値は理論交換量の約 45%であり、さらにアンモニウムイオンを 83mg/g 吸着出来る可能性がある。この生成物はアンモニウムイオンを吸着し、ポリマー含有量の増加と共に吸着量が増加する傾向が見られた。これはポリマー存在系生成物の特徴的な結晶表面形態によるものと考えられた。ポリマー-ゼオライト複合体はリン酸イオンを吸着し、その吸着量は 5%ポリマー存在系で 45mg/g であった。

この複合体のみでアンモニウムイオンとリン酸イオンの同時吸着が可能であることが明らかとされ、複合体中のゼオライトがアンモニウムイオンを吸着し、PAMAC がリン酸を吸着していると推測される。(第六章)

以上、本研究で著者は中性およびカチオン性の水溶性ポリマー存在下で単相のゼオライト Y 結晶とポリマー-ゼオライト複合体を得ることに成功した。中性ポリマー存在下におけるゼオライト合成では、中性ポリマーの粘性度が結晶生成に大きく支配していることを見出した。複合体中のポリマーはゼオライトと相互作用しており、特に

PVA とゼオライト表面は水素結合により強固に結合していることを見出した。また、カチオン性ポリマー効果は、成長中の結晶表面上にあるポリマー鎖がアニオン性化学種からなる活性クラスターの結晶成長サイトへの拡散を抑制することであると推定した。このカチオン性ポリマー-ゼオライト複合体は一剤でアンモニウムイオンおよびリン酸イオンの吸着除去が出来ることを見いだした。このことから本研究では高機能性の無機・有機複合体を得ることに成功した。この特異な性能を持つ複合材料が今後、様々な産業分野で応用されることが期待される。

## 論文リスト

- 1) 後藤義昭, 高橋昌秀, 吉田正人, 新井幸三, “水溶性高分子存在下におけるゼオライト Y の合成(II): ポリビニルピロリドンの添加効果”, 粘土科学, **34**, 4, 221 ~ 227 (1995).
- 2) 吉田正人, 後藤義昭, “ポリビニルアルコール存在下におけるゼオライト Y の合成と生成物の熱特性”, 粘土科学, **45**, 3, 159 ~ 167 (2006).
- 3) 吉田正人, 後藤義昭, “PVA-ゼオライト Y 複合体の成分間相互作用”, 粘土科学, **45**, 3, 176 ~ 183 (2006).
- 4) Masato Yoshida and Yoshiaki Goto, “Synthesis of Zeolite Y in the Presence of Cationic Polymer”, Journal of the Society of Inorganic Materials, Japan, **13**, 326 ~ 335 (2006).
- 5) Masato Yoshida and Yoshiaki Goto, “Adsorption of  $\text{NH}_4^+$  and  $\text{PO}_4^{3-}$  of the cationic polymer-zeolite Y complex”, Materials Research Bulletin, in preparation.

## 国内学会発表リスト

- 1) 吉田正人, 後藤義昭, 新井幸三, “水溶性高分子存在下におけるゼオライトYの生成”, 第10回ゼオライト研究発表会, 東京 (1995).
- 2) 吉田正人, 後藤義昭, 新井幸三, “カチオン性ポリマー存在下におけるゼオライトYの合成とその生成物の評価”, 日本セラミックス協会 2004 年年会, 神奈川 (2004).
- 3) 吉田正人, 後藤義昭, 新井幸三, 松本泰治, “カチオン性ポリマーゼオライトY複合体の合成とアンモニウムイオン、リン酸イオン吸着能”, 第50回粘土科学討論会, 千葉 (2006)

## 国際学会発表リスト

- 1) Y.Goto, M.Yoshida, K.Arai, and E.Ota, “Thermal properties of polymer-zeolite Y complex synthesized in the presence of poly(vinyl alcohol)”, The International Chemical Congress of Pacific Basin Societies (Pacifichem 95), Hawaii, United States of America (1995).
- 2) M.Yoshida, Y.Goto, and K.Arai, “The interbonding of PVA and zeolite in their complex”, The 5th International Meeting of Pacific Rim Ceramic Societies, Nagoya, Japan (2003).
- 3) M.Yoshida, Y.Goto, and K.Arai, “Synthesis and Properties of Cationic Polymer/Zeolite Y Hybrids”, International Symposium on Inorganic and Environmental Materials 2004 (ISIEM 2004), Eindhoven, Kingdom of the Netherlands (2004).

## 謝 辞

本研究を遂行し論文としてまとめるにあたり、終始ご指導頂いた後藤義昭教授に深く感謝を致します。

また、研究内容に対するご助言、論文執筆にあたりご指導、ご協力頂いた KRA 羊毛研究所 所長 新井幸三先生に深く感謝致します。

本論文の校閲、審査の労を取って頂き、有益なご助言を頂いた龍谷大学理工学部、大柳満之教授、中沖隆彦教授、原田忠夫教授、藤原学教授に深く感謝致します。

本研究を行うにあたり、奨学金のご援助を頂いた株式会社ミルボン 取締役 中央研究所長 金山勝美氏に深く感謝致します。

実験を遂行するにあたり日頃から多大なご助言を頂いた龍谷大学理工学部、白神達也講師、下埜勝実験講師、松中岩男実験講師、中野裕美実験講師に深く感謝の意を表します。

日頃から懇切なご助言ご指導を頂きました栃木県工業技術センター 主任研究員 松本泰治氏、足利工業大学共通講座 荻原俊夫先生に深く感謝致します。

本研究の共同研究者である群馬大学工学部修士課程卒業生 高橋昌秀氏、龍谷大学理工学部修士課程卒業生 島谷和彦氏、藪内稚己氏に深く感謝します。

実験についてご協力頂いた龍谷大学理工学部修士課程卒業生 松本集君、佐々岡智樹君、三木正啓君、ならびに龍谷大学理工学部後藤研究室および群馬大学工学部プロセス基礎第二研究室の卒業生と在校生の諸氏に深く感謝致します。

最後に、常日頃変わらぬ愛情をもって力強く支援してくれた両親に深く感謝します。

本研究は、これら多くの方のご指導ご協力により完成したものであり、ここに心より厚く御礼申し上げます。