

高分子量アクリルアミド系共重合体の高磁場勾配 DOSY
測定及び排水処理効果の検証

2023 年 3 月

渡邊一也

第1章 序論	1
1.1. 水の循環利用について	1
1.2. 水処理について	2
1.3. 高分子凝集剤による排水処理	4
1.3.1. 対象市場と国内需要	4
1.3.2. 素材の種類と物性	5
1.3.3. 排水処理における高分子凝集剤の役割	6
1.4. Diffusion-Ordered Two-Dimensional NMR Spectroscopy (DOSY) の原理と成り立ち	12
1.4.1. DOSY の登場と利点	12
1.4.2. 拡散係数測定パルス系列	13
1.4.3. DOSY 解析法	14
1.4.4. DOSY による研究	14
1.5. 本研究の目的および概要	16
1.6. 参考文献	17
第2章 インバース型 diffusion プローブを用いた高分子量アクリルアミド系共重合体の高磁場勾配 DOSY 測定	25
2.1. 緒言	25
2.2. 実験	26
2.2.1. 試薬	26
2.2.2. AEATC-co-AAm の合成	26
2.2.3. 試料調製および測定	26
2.3. 結果と考察	28
2.3.1. AETAC-co-AAm の合成結果	28
2.3.2. GR プローブと Diff BBI プローブの比較	28

2.3.3. 混合試料の DOSY-CONTIN 法による解析	31
2.4. まとめ	36
2.5. 参考文献	37
第3章 高分子量アクリルアミド系共重合体による汚泥の脱水効果	39
3.1. 緒言	39
3.2. 実験	40
3.2.1. 試薬	40
3.2.2. AETAC-co-AAm の合成	40
3.2.3. 分析用粉末ポリマーの精製	40
3.2.4. ポリマー分析	41
3.2.5. 汚泥の脱水試験	42
3.3. 結果	44
3.3.1. AETAC-co-AAm の合成結果	44
3.3.2. 脱水試験の結果	46
3.4. まとめ	47
3.5. 参考文献	47
第4章 高分子量アクリルアミド系共重合体によるパルプスラリーの凝集効果	49
4.1. 緒言	49
4.2. 実験	50
4.2.1. 試薬	50
4.2.2. AETAC-co-AAm の合成	50
4.2.3. ポリマー分析	51
4.2.4. パルプスラリーの凝集試験	52

4.3. 結果と考察	54
4.3.1. AETAC-co-AAm の合成結果	54
4.3.2. パルプスラリーの凝集試験結果	55
4.4. まとめ	58
4.5. 参考文献	58
第5章 高分子量アクリルアミド系共重合体の構造及び排水処理効果に及ぼす影響	59
5.1. 緒言	59
5.2. 実験	59
5.3. 結果と考察	59
5.3.1. ^1H NMR 測定による構造解析	59
5.3.2. DOSY 測定による構造解析	60
5.3.3. AETAC-co-AAm による汚泥脱水機構	63
5.3.4. AETAC-co-AAm によるパルプスラリー凝集機構	64
5.4. まとめ	66
5.5. 参考文献	66
第6章 結論	67
本論文に関わる発表論文	69
謝辞	70

第1章 序論

1.1. 水の循環利用について

水は、市民生活、産業活動において欠くことのできない貴重な天然資源である。地球上の水は約 14 億 km³ と言われており、その内訳は、海水が 97.5 %、淡水が 2.5 % である(1)。この淡水のほとんどが南極・北極などの氷や氷河として存在する水や地下水であり、人間が利用しやすい河川や湖沼などの水は僅か 0.01 % にすぎない(1)。ただし、地球上の水は、海水や河川の水として常に同じ場所に留まっているのではなく絶えず循環している。このため、持続的に使うことができる水の量は、絶えず「循環する水」の一部ということになり、この水循環を健全に保つことが持続的な社会を築く上で極めて重要である(1)。世界的な人口増加と経済発展により、水の需要が継続的に高まっており(2,3)、人類の生存、繁栄のためには、将来にわたって循環再利用をはじめとする水の有効利用が必要となる(4,5)。我々は河川水や湖沼水を生活用水や産業用水として利用し、利用した水を再び河川や海に放流している(図 1-1)。このサイクルを回していく過程において、水の中に含まれる不純物を目的に応じて取り除く必要がある。この不純物を水の中から取り除くことが水処理である。水を有効利用するためには「水処理」が不可欠であり、その目的は、①使用目的に適した水質の確保、②水に起因する障害の防止、③環境保護、である。適切な水処理を行うことにより水の有効活用が図れ、安心な社会生活の継続、安定した産業活動の発展が可能となる(6)。

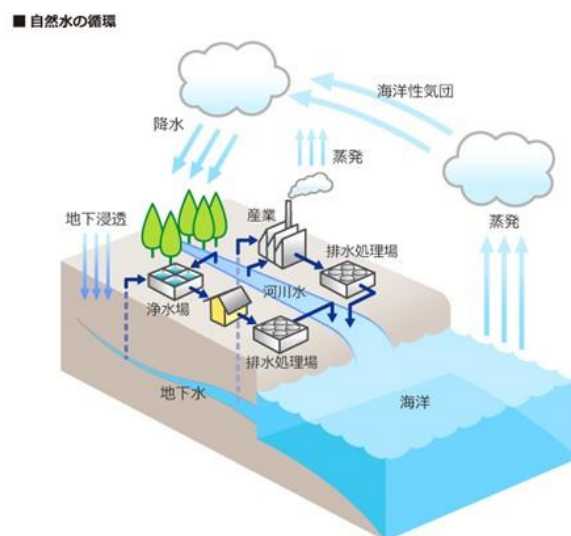


図 1-1 自然水の循環と水処理 (7)

1.2. 水処理について

水処理の対象となる物質には、水に懸濁している粒子から溶解している分子まで様々な大きさのものがある。処理対象物質の大きさに着目した処理技術を図 1-2 に示す (8,9)。水処理法の基本は、汚泥物質がどんな形で水に含まれているか、特にその物理的性状を知ることが大切で、一般に、粗大粒子、懸濁物質 (SS)、コロイド、溶解物質 (分子) の形態が知られている (10)。粗大粒子は 1~10 mm 以上、懸濁物質は 1~100 μm 、コロイドは 1 nm~1 μm 、溶解物質の形になるとコロイドより微細となる。排水の性状にあった適正な処理技術を組み合わせることで効率的な処理を行うことができる。

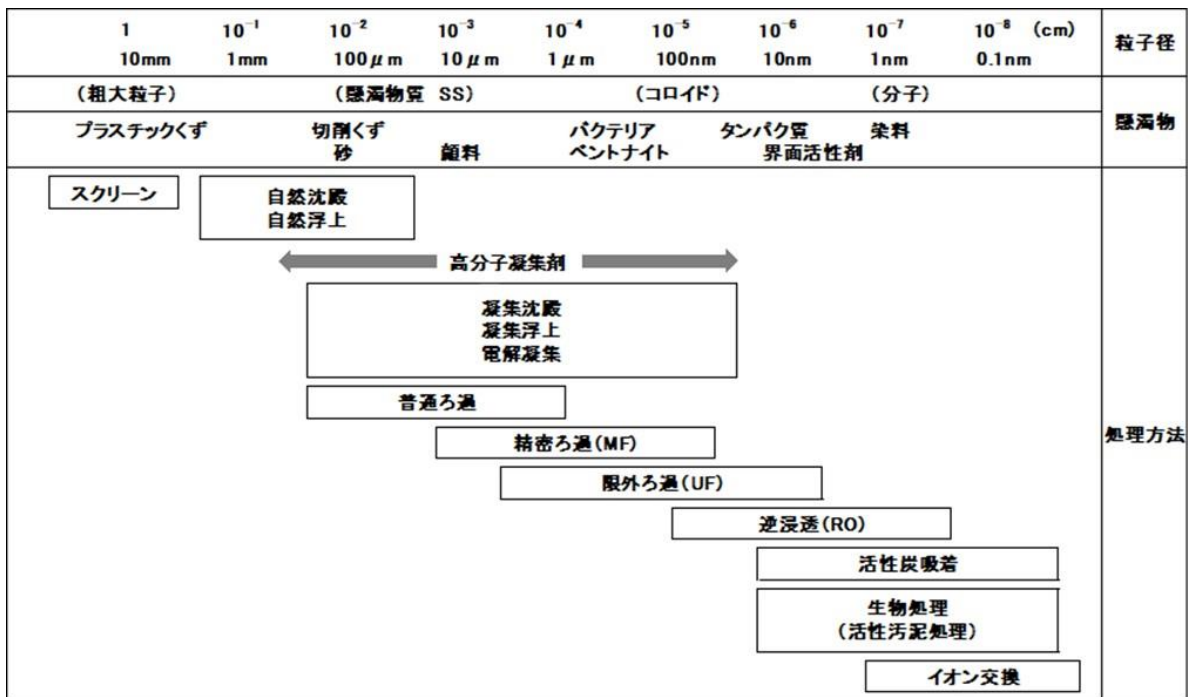


図 1-2 懸濁粒子サイズと処理方法 (高分子凝集剤の適用範囲)

建設、土木、金属工業の排水は無機系の SS が主体であり、有機物が少ないため、凝集 (沈殿・浮上) のみで処理が行われることが多い。食品工場では有機系の溶解物質 (化学的酸素要求量 (COD)、生物化学的酸素要求量 (BOD)) が主体となり、凝集処理のみでは清浄な水質が得られないので、活性汚泥など生物処理と組み合わせて処理されることが多い (11)。飲料排水な

ど SS が少ない場合には、生物処理のみで行われることもある。例として、一般的な食品工場の処理フローを図 1-3 に示す。凝集沈殿処理までの一次処理は排水中の BOD（有機物）を簡単な操作で粗どりし、後段の二次処理を安定化させるものである。対象となる排水中の除去成分は SS、油脂分、一部の分子量の大きい有機物質である。固液分離を促進させるために、無機凝集剤および高分子凝集剤を用いることが多く、薬剤の使用方法によっても処理に大きさ差が生じてくる。無機凝集剤は通常負に帯電している SS の表面荷電を中和し、微凝集させる役割を持ち（一次フロック化）、高分子凝集剤は微凝集させたフロックをさらに架橋・吸着作用で大きくする役割を持つ (11)。ただし、無機凝集剤を用いると後段で発生する脱水ケーキ量が増加するため、近年では、高分子凝集剤のみで処理する取り組みが進んでいる。高分子凝集剤による凝集処理の適用範囲は、懸濁粒子の大きさがおよそ 100 μm ~10 nm である（図 1-2）。二次処理とは通常、一次処理後の生物処理を指す。大半の有機物を処理するこの段階が処理全体の中心となる。生物処理は、好気処理（曝気槽）と嫌気処理に大別され、後者は BOD が非常に高い排水に適用される (11)。汚泥処理とは、脱水・焼却などによって汚泥の容積を減らし（減容化）、衛生的で取扱いやすい状態にするとともに、埋め立て処分量を削減する技術である。脱水工程では、脱水機を用いて発生した汚泥を効率的に低含水率にして、発生する脱水ケーキ量を減容化する役割がある。この際にも高分子凝集剤が用いられ、汚泥性状にあった適正な高分子凝集剤を用いることが重要である。脱水ケーキとは排水汚泥を高分子凝集剤・脱水機を用いて脱水したあとにできる固形分のことを言う。その中でも食品工場では、通常、生物処理プロセスから排出される汚泥（余剰汚泥）の発生量が多く、汚泥中には有機物や水分を多く含むため、ケーキ含水率の上昇を招く傾向がある。浄化処理された排水は、その後、河川や海域等に放流される(12-14)。

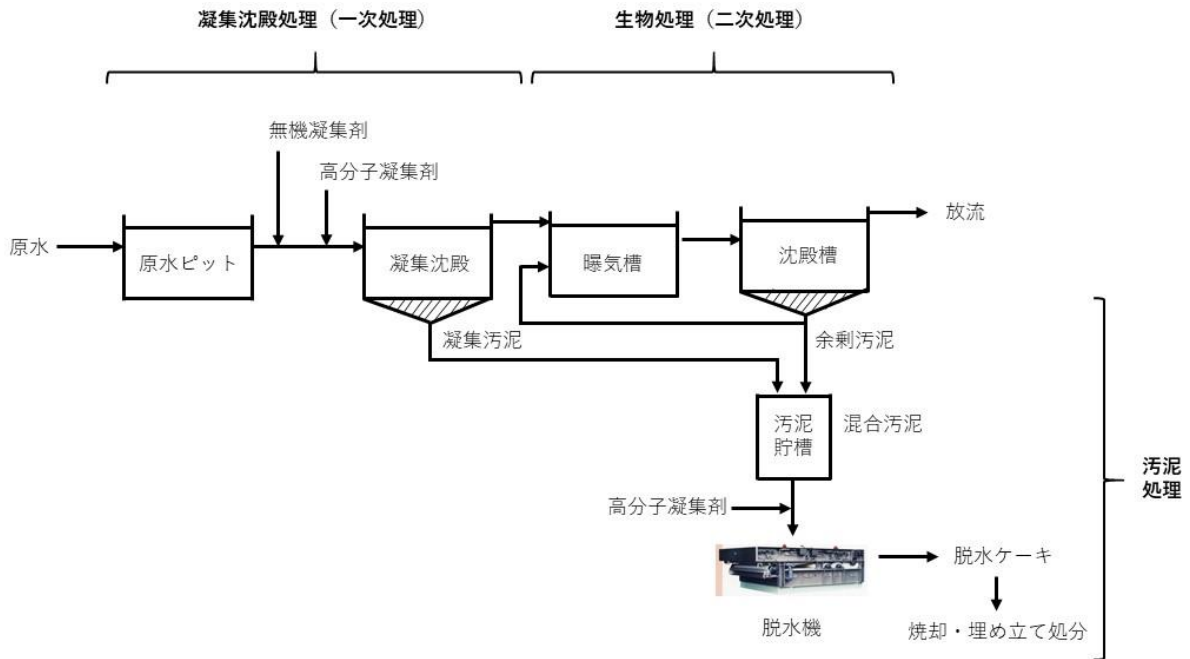


図 1-3 一般的な食品工場の処理フロー

1.3. 高分子凝集剤による排水処理

1.3.1. 対象市場と国内需要

高分子凝集剤は、民間工場の製造プロセスや排水処理施設、下水処理場、土木・建築現場での排水・汚泥処理において、水中に懸濁分散する微細粒子を凝集、フロック化し固液分離を容易にする水処理剤である。図 1-4 に業種別出荷比率、図 1-5 に国内需要量の推移を示す (15)。国内適用先の約 70 %が下水・し尿処理と紙・パルプ工場での処理に用いられ、高分子凝集剤全体としては、年間で約 36,000 t の国内需要がある。近年需要が伸びているカチオン性の高分子凝集剤は、下水・し尿、紙・パルプ、化学、食品などの広い分野で使用されている (16)。

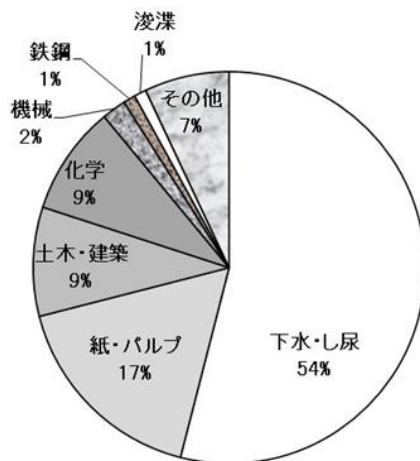


図 1-4 高分子凝集剤の業種別出荷比率 (15)

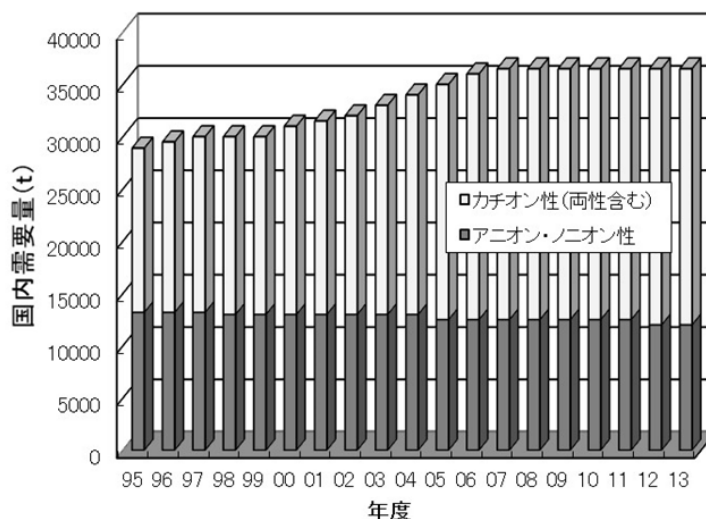


図 1-5 高分子凝集剤の国内需要量の推移 (15)

1.3.2. 素材の種類と物性

凝集対象水の性状や処理目的に適した物性（イオン性、分子量など）の高分子凝集剤が選択される (17, 18)。例えば、排水の凝集沈殿処理には主にノニオン・アニオン性 (19)、汚泥の脱水処理には主にカチオン性 (19, 20) もしくは両性 (21) の高分子凝集剤が使用される。代表的な高分子凝集剤の種類と構造を表 1-1 に示す (15)。ノニオン性はイオン基を持たないアクリルアミド（以下、AAm）の単独重合により得られる直鎖状のポリアクリルアミド（以下、poly AAm）、アニオン性は陰イオンを有するアクリル酸（以下、AA）と AAm との共重合で得られ、カチオン

性は陽イオンを有する[2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (以下、AETAC)と AAm との共重合で得られる (22)。アニオン性、カチオン性、両性の各製品はイオン性基の含有量の割合により多種多様の凝集沈殿処理、汚泥の脱水処理に対応している。高分子凝集剤の荷電と分子量は、凝集効率に大きな影響を与える主なパラメーターである (23)。また、高分子凝集剤には分子量 100 万以上のポリマーが使用されており、一般的には分子量が大きいほど凝集力に優れる (22)。

カチオン性ポリマー	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{---CH}_2\text{---CR1---})_m\text{---}\cdots\text{---}(\text{---CH}_2\text{---CH---})_n\text{---} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{R1=H, CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{R2=H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{---N}^+\text{---CH}_3 \qquad \text{X=Cl, HSO}_4\text{H} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{R}_2 \qquad \qquad \qquad \text{X}^- \end{array}$ <p>アミノアルキル(メタ)アクリレート4級アンモニウム塩・ アクリルアミド共重合物</p>	
両性ポリマー	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{---CH}_2\text{---CR1---})_l\text{---}\cdots\text{---}(\text{---CH}_2\text{---CH---})_m\text{---}\cdots\text{---}(\text{---CH}_2\text{---CH---})_n\text{---} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \qquad \qquad \text{C=O} \qquad \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{O} \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \qquad \qquad \qquad \text{OH} \\ \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \qquad \\ \text{C}_2\text{H}_4 \qquad \qquad \qquad \text{R1=H, CH}_3 \\ \qquad \qquad \qquad \text{R2=H, CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5, \text{CH}_2\text{---} \text{C}_6\text{H}_5 \\ \text{CH}_3\text{---N}^+\text{---CH}_3 \qquad \text{X=Cl, HSO}_4\text{H} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{R}_2 \qquad \qquad \qquad \text{X}^- \end{array}$ <p>アミノアルキル(メタ)アクリレート4級アンモニウム塩・ アクリルアミド・アクリル酸共重合物</p>	
アニオン性ポリマー	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{---CH}_2\text{---CH---})_m\text{---}\cdots\text{---}(\text{---CH}_2\text{---CH---})_n\text{---} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{C=O} \qquad \qquad \qquad \text{C=O} \\ \qquad \qquad \qquad \\ \text{O}^- \text{Na}^+ \qquad \qquad \qquad \text{NH}_2 \end{array}$ <p>アクリル酸・アクリルアミド共重合物</p>	$\begin{array}{c} \text{---}(\text{---CH}_2\text{---CH---})_n\text{---} \\ \\ \text{C=O} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$ <p>ポリアクリルアミド</p>

表 1-1 主な高分子凝集剤の種類と構造 (15)

1.3.3. 排水処理における高分子凝集剤の役割

1.2.で述べた通り、排水処理は主に凝集沈殿処理、生物処理、汚泥処理に分けられる (図 1-3)。凝集沈殿処理は、排水中の懸濁粒子を速やかに分離して清澄水を得る (濁質除去) こと、生物処理は得られた処理水に溶解している有機物を分解すること、汚泥処理は凝集沈殿処理も

しくは生物処理で生じる汚泥を脱水機によって機械的に水分除去することが目的である。本学位論文に関わる凝集沈殿処理、汚泥処理について述べたのち、排水処理量が多く処理が困難になっている紙パルプでの水処理について述べる。凝集沈殿処理、汚泥処理ならびに紙パルプでの水処理で用いられている AETAC-co-AAm の研究についても述べる。

1) 凝集沈殿処理

排水には SS が含まれており、この SS が微細であればあるほど沈降分離は困難になる (22)。

粒子の沈降速度 (V) は、以下のストークスの式で計算できる。

$$V = \frac{(\rho_p - \rho) d^2 \cdot g}{18\mu}$$

ρ_p : 粒子の密度、 ρ : 水の密度、 d : 粒子の径
 g : 重力加速度、 μ : 水の粘度

すなわち、水の粘度 μ をほぼ一定とすれば、粒子の沈降速度 (V) は、粒子と水の密度差 ($\rho_p - \rho$) および粒子半径 d の二乗に比例することになる。したがって、水中に懸濁している微細な粒子をお互にくっつけてフロック化させれば、見掛けの半径が大きくなり粒子の沈降は促進させることになる (24)。

水に懸濁しているコロイド粒子は、ブラウン運動により常に衝突の機会を持っているが、粒子が表面に固定層と拡散 2 重層からなる電気 2 重層を有し、表面のゼータ電位が負に帯電しているため、お互いに反発し合って結合できないでいる。これらの粒子を Van der Waal's の粒子間力が作用する距離まで近づけるには、ゼータ電位に打ち勝つ活性化エネルギーが必要で、一般的には電解質つまり反対符号の正に帯電した金属イオンや高分子凝集剤が使用される (22, 24)。金属イオン (無機凝集剤) を用いる場合、まず無機凝集剤を排水に添加して SS の電荷中和を行い、表 1-1 のノニオンもしくはアニオン性の高分子凝集剤を添加して凝集フロックを粗大化し沈降分離させる。荷電中和力は原子価が高い方が優れるため (Schulze Hardy の法則)、Al 系の硫酸アルミニウムやポリ塩化アルミニウム、Fe 系の塩化第二鉄やポリ硫酸鉄などの多価金属塩が多

く用いられている。

一般的な凝集沈殿処理の凝集機構モデルを図 1-6 に示す。SS は表面荷電の互いの反発や表面の水和層の立体的近接阻害のため安定に分散している。ここで粒子表面の荷電を中和すれば粒子間距離は接近し Van der Waal's の効果により粒子同士は密着する。この荷電中和に使用されるのは $Al_2(SO_4)_3$ や $FeCl_3$ に代表される無機凝集剤である。しかしながら、無機凝集剤により生成された粒子の塊は十分な大きさではなく、強度も低い。そこで高分子凝集剤を添加することで飛躍的に大きさ・強度を有する粒子の塊（フロックと呼ぶ）が形成され沈降分離を容易にする (22)。

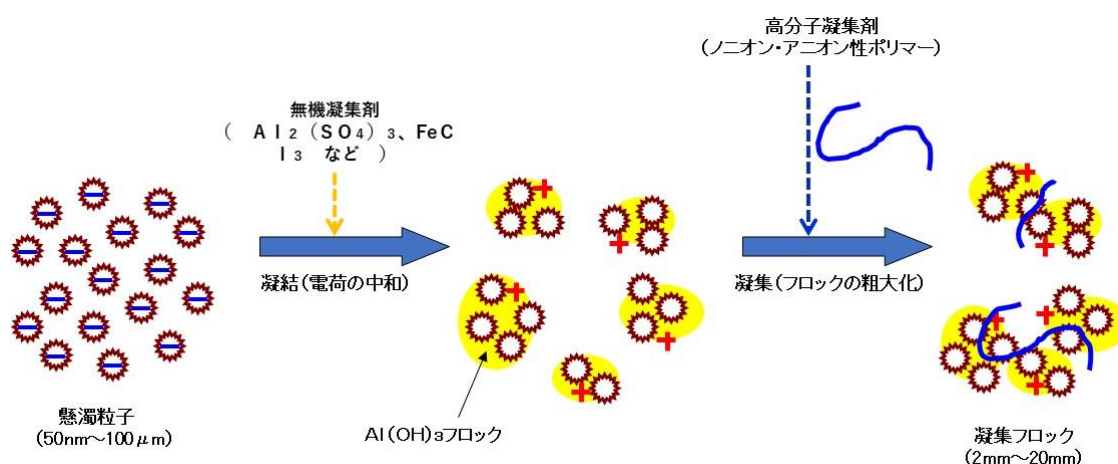


図 1-6 凝集沈殿処理の凝集機構モデル (6)

このような作用は高分子凝集剤の「橋かけ (bridging)」によってもたらされる。橋かけするためには高分子凝集剤は粒子表面へ吸着できる官能基を持つことが第一に必要であり、また水中の広がりが大きいほど、橋かけしやすい。AAM系高分子凝集剤はその分子内のアミド基 ($-CONH_2$) が粒子表面と水素結合し、高い吸着能を示す。また、カルボキシ基を有するアニオン系高分子凝集剤においてはその分子内の相互静電反発により分子が伸長するので高い橋かけ効果が得られる (22)。処理水質を向上させるためには無機凝集剤の使用量の増加が不可欠である。しかしながら、無機凝集剤の使用量を増加させると、水処理コストの増大につながるのみならず、水酸化物の状態でスラッジが形成されるため発生する汚泥量が増大し、環境負荷への影響

が大きくなる (25)。近年、無機凝集剤の使用量の低減を目的として、カチオン性の高分子凝集剤が使用されてきている (25)。

2) 汚泥処理

排水は懸濁物の分離に加え、生物処理により溶解性有機物を分解、除去するのが一般的な処理方法であるが、その際活性汚泥は増殖し余剰の汚泥が排出される。余剰汚泥は有機物、主に菌体、タンパク、多糖類で構成されるため、汚泥粒子および溶解成分はアニオン性を帯びている (6)。その表面はカルボキシ基などの解離性の親水性基で覆われ、中性付近を中心とした広い pH 範囲では負に荷電を呈し、安定した親水層を形成していると考えられている。カチオン性の高分子凝集剤はその分子内に有するカチオン基により、これら負の荷電を中和し、安定した親水層を保有水分の低い状態にする働きがある。さらに、その高分子凝集剤により橋かけを行い強固なフロックを形成し脱水を容易にする。カチオン性の高分子凝集剤を用いて懸濁粒子を凝集したあとは、脱水機によって機械的に水分除去される。脱水機としては、ベルトプレス、遠心脱水機、スクリーンプレスが主に使用され、脱水された固形物は脱水ケーキとして焼却や埋立など処分される。脱水ケーキの処分が焼却の場合は燃料コスト、搬出・埋立の場合は運搬コストがかかるため、汚泥処理では脱水ケーキの含水率を下げるのが最も重要である (6)。含水率が低いほどケーキ容積は小さく、処分費（燃料費、運搬費など）が低減されるため、いかに含水率を低減するかが高分子凝集剤の重要な役割となる (13, 14, 22, 24)。脱水ケーキ含水率が 5% 低下すると、重油使用量が約 1/2 になるとの試算もある (9)。近年、世界的に汚泥発生量が増加し、年間平均スラッジ量は、米国で約 720 万トン、EU 諸国で約 1,000 万トン、中国で約 3,900 万トンにも達している (26)。この汚泥をどう処理するかが新たな課題となっている (27)。この場合、焼却時の燃料費削減のため、ケーキの含水率を低減できる高性能な高分子凝集剤が求められている (28)。

この目的には、カチオン性の分子量が 100 万以上の AETAC と AAm の共重合体（以下、AETAC-co-AAm）が用いられている。近年、産業排水の種類により汚泥性状は異なり、近年の

グローバル化により製造業は多品種製造へと変革し、汚泥も多様化していることから、カチオン度を高めたアクリルアミド系共重合体が必ずしも良好な脱水効果を示すとは限らないため、汚泥に応じた高分子凝集剤の選定が重要である (29, 30)。さらに、近年のポリリン酸の輸入量の増加 (31) など様々な要因により、排水の有機物比率が増加していることから汚泥が難脱水化しているため (32)、分岐型の高分子凝集剤 (29) や二種類以上の高分子凝集剤の混合品が開発されている (33, 34)。

Bae らは、AETAC と AAm の共重合に *N, N'*-methylenebisacrylamide (MBA) を添加して得た AETAC-co-AAm の脱水性能を評価した。その結果、MBA の添加量が中程度のコポリマーが良好な脱水性能を示すことを明らかにしている (30)。しかし、このコポリマーのキャラクタリゼーションが十分に行われていないため、凝集剤の分子構造が脱水性能に及ぼす影響は必ずしも明らかとはいえない。

3) 紙パルプでの水処理

紙パルプ産業は大量の水を必要とする典型的な用水型産業で、必然的に排水量も多くなる。貴重な水資源の消費をできる限り抑制しようと工場で発生する排水をどの程度再利用できるかが重要なポイントとなっている。排水処理後の水は再び紙の製造プロセスで使用されるため、高分子凝集剤による水処理が生産性や製品の質を左右する重要な位置づけとなっている (35)。

紙の製造工程において、紙料を水に分散させ希釈したのちワイヤー（網）に載せて水を落とす抄紙工程（ワイヤー工程）がある（図 1-7）。この抄紙工程では、微細なパルプ繊維や填料を紙料に定着させ（歩留りを向上させ）、生産性を高めることが求められている。パルプなど原料の排水への流出を抑えることで環境負荷を低減することが必要であり、この工程においてもアクリルアミド系共重合体の高分子凝集剤が使用されている。近年、中国などの紙生産量の増加により世界的に原料パルプ価格が高騰し環境保護意識の高まりもあって古紙再生の利用率も上昇傾向にある (36)。高価な原料パルプの歩留率を高めることはもとより、定着性の悪い古紙再生や高い添加率の各種充填剤などを効率よく定着させることは必須事項である (36)。古紙の利用率向

上、系のクローズド化などが進み、木材や古紙に含まれている粘着物質（ピッチ）、カチオン性高分子凝集剤の働きを阻害する物質、いわゆる、アニオントラッシュが増えてきている (37)。それに伴い、アニオントラッシュのパルプ繊維への定着不良が起こり、アニオントラッシュによる欠点発生、ろ水・歩留の低下が、生産性を大きく阻害している (37)。

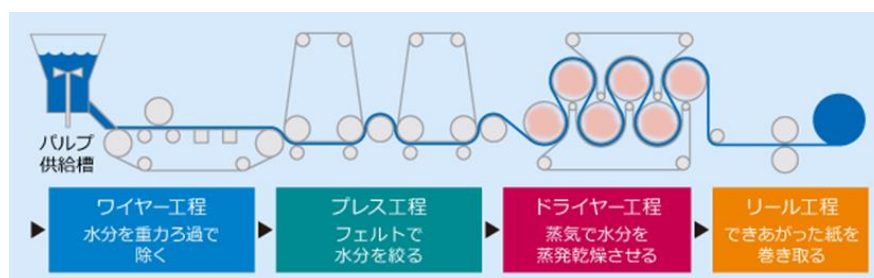


図 1-7 抄紙工程（パルプから紙ができるまで）

陳によると、パルプスラリーを対象にポリカチオンによる凝集効果が評価され、ポリカチオン適用のメリット（繊維への定着、無機凝集剤の代替、脱水性の向上、歩留の向上など）が報告されている (38)。しかしながら、ポリカチオンの構造が提示されておらず、凝集効果とポリマー物性/構造との関係は明確になっていない。

4) アクリルアミド系共重合体

AETAC と AAm の共重合体 (AETAC-co-AAm) は、排水処理 (39-41)、製紙産業 (42, 43)、鉱業でのミネラル濃縮/回収 (44) などの様々な産業用途で用いられている。AETAC-co-AAm は高分子電解質であるため、非イオン性の polyacrylamide よりも優れた凝集効果を示す (5, 45-47)。

AETAC-co-AAm の溶液特性が光散乱と粘度測定によって研究されている (39)。AETAC 組成が 30% の AETAC-co-AAm の重量平均分子量 (M_w) と二乗平均回転半径 (R_g (nm)) および固有粘度 ($[\eta]$) との関係が求められた： $R_g = 0.033 M_w^{0.54}$, $[\eta] = 1.05 \times 10^{-4} M_w^{0.73}$ (1 M NaCl 25°C, $4.5 \times 10^5 \leq M_w \leq 2.7 \times 10^6$)。10⁻²~1 mol/L の NaCl 濃度 (C_s) 範囲において、 $[\eta]$ に対するイオン強度の影響についても調査された。 $[\eta]$ と $C_s^{-1/2}$ の間に線形関係が見られなかったという事実から、低 C_s

値において共重合体鎖の半剛体構造が示唆されている。また、凝集メカニズムを解明するために、AETAC-*co*-AAm とアニオン性界面活性剤との相互作用が NMR で研究されている (41)。AETAC-*co*-AAm の ^1H および ^{13}C スペクトルは、1D および 2D NMR によって完全に帰属されている。D₂O (1% w/v) 中の 14% および 23% AETAC 組成の AETAC-*co*-AAm の ^1H NMR スペクトルは、42% および 54% AETAC 組成のスペクトルよりもはるかに高い多重度を示した。AETAC 組成が高い場合、高分子電解質の性質から共重合体鎖の硬い棒状構造が示唆されている。この解釈は ^{13}C NMR スペクトルと一致しており、AETAC 組成が高い AETAC-*co*-AAm のスペクトルに存在する共鳴の数は、AETAC 組成が低い AETAC-*co*-AAm よりもはるかに低かった。

共重合体の組成分析を行ううえで NMR spectroscopy は有用な測定法の一つであるが、特別な工夫なしに測定した場合、組成の平均値しか得られない (48)。

1.4. Diffusion-Ordered Two-Dimensional NMR Spectroscopy (DOSY) の原理と成り立ち (49)

1.4.1. DOSY の登場と利点

溶液 NMR によるポリマー混合物の構造解析を行う上で、Diffusion-Ordered Two-Dimensional NMR Spectroscopy (DOSY) は有用な測定法である (50, 51)。DOSY は、パルス磁場勾配 (PFG ; pulse field gradient) を利用した一種の二次元 NMR であり、1992 年に Johnson, Jr.らによって提唱された (52)。初めて報告された DOSY スペクトルを図 1-7 に示す (52)。DOSY スペクトルは、横軸に化学シフト値、縦軸に拡散係数 (D) で示される。異なる D を有する複数の分子種の混合物の DOSY 測定を行うと、それぞれの分子種の D の大小によって NMR スペクトルを分離することができる (49)。見かけ上分子サイズが大きくなったミセルの D が最も小さく、テトラメチルアンモニウムクロライド (TMA)、HOD の順に D が大きくなっている。DOSY はクロマトグラフィー等による物理的な分離操作を必要とせず、60~300 mL の試料溶液を用いて高感度の測定が可能であり、溶媒や温度など測定条件の自由度も大きい (49)。

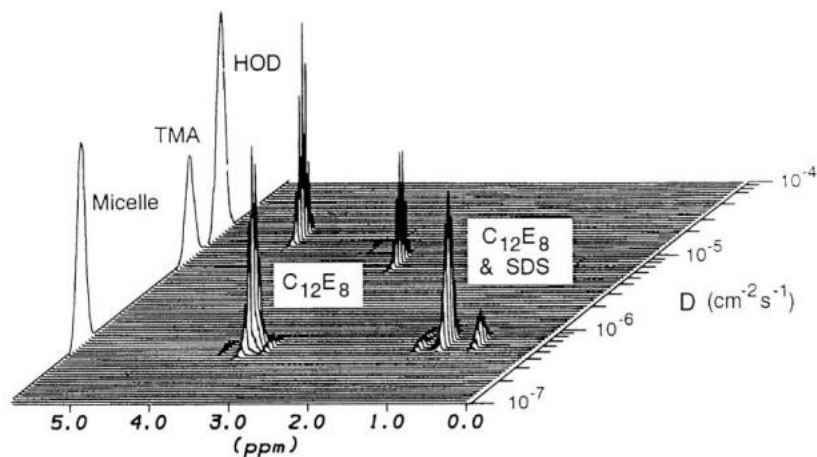


図 1-7 10.0 mM テトラメチルアンモニウムクロライド (TMA) および混合ミセル (8.0 mM オクタエチレングリコールドデシルエーテル ($C_{12}E_8$), 4.0 mM ドデシルスルホン酸ナトリウム (SDS)) / D_2O の DOSY スペクトル (52)。横軸は化学シフト、縦軸は D であり、ミセルおよび TMA、HOD のスペクトルが D の違いにより分離された。

1.4.2. 拡散係数測定パルス系列

D を測定するための NMR パルスシーケンスの一つである、bipolar stimulated echo longitudinal eddy current delay (*bpp-ste-led*) パルスシーケンスを図 1-8 に示す (53, 54)。このパルスシーケンスは、PFG の印加により発生する渦電流が NMR スペクトルの位相を乱す現象を低減し、拡散時間 Δ を長く設定できるように工夫されている。本学位論文の DOSY 測定には、全てこのパルスシーケンスを用いた。

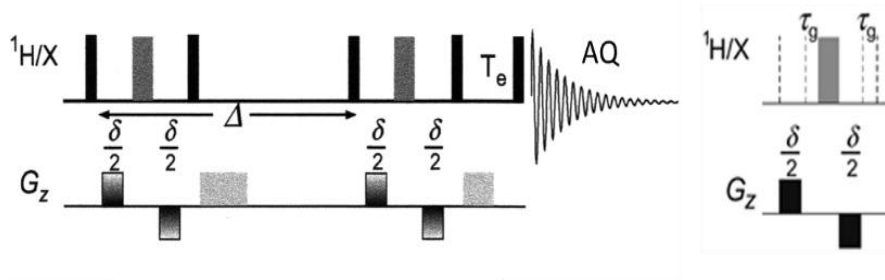


図 1-8 BPP-STE-LED パルスシーケンス (54)。

Δ は拡散時間、 t はパルス間隔、 G は PFG 強度、 T_e は LED 時間である。

1.4.3. DOSY 解析法

γ を核磁気回転比とすると、分子量分布を持つ高分子の信号強度 f は D の関数として以下の式 (1) のように表すことができる (52)。

$$f(g) = \int_0^{\infty} G(D) \exp[-D(\gamma g \delta)^2 (\Delta - \delta/3 - \tau/2)] dD \quad (1)$$

$f(g)$ は $G(D)$ のラプラス変換であり、 $G(D)$ は D のラプラススペクトルである (49)。実際の測定においては、磁場勾配強度 g を変化させて複数の測定を行い、 g の強度に対する $f(g)$ の減衰関数を得る。式 (1) の関数から、 $f(g)$ を元にして D の分布関数を求めるためには、逆ラプラス変換 (ILT) の操作が必要である (49)。しかしながら、ILT は一義的な解が得られにくいというデータの影響を受けやすい。この逆変換のためのアルゴリズムは複数考案されており、式 (1) タイプの解析には、CONTIN、最大エントロピー法 (MEM) などが用いられる。

CONTIN は最適な指数関数の組み合わせによって元の関数を推定する方法であり、動的光散乱 (DLS) などの ILT 計算によく用いられている (49)。DOSY スペクトルを得るための ILT に CONTIN を適用した例は、C. S. Johnson Jr.らにより 1993 年に報告されている (55)。

MEM の実装アルゴリズムである Gifa (Generalized iterative fixed-point algorithm)は、スピノエコーの自己相関係数を情報エントロピーが最大となるように推定することで、各シグナル由来の $G(D)$ を算出する。この方法は、誤差を伴った有限回の実験データからそれが何の実験データであるかを元に、それらが従うであろう理論的な関係形を再構成する (49)。ILT に MEM を適用した例は、M. A. Delsuc や T. E. Malliaevin により 1998 年に報告されている (56, 57)。

1.4.4. DOSY による研究

SciFinder で「DOSY」および「DOSY+Polymer」で検索した結果を図 1-9 に示す。近年、DOSY ならびに高分子を DOSY で分析した報告は増加傾向である。SciFinder で「DOSY and Polymer」で検索すると 534 件であった (2022 年 10 月 14 日時点)。「DOSY and Polymer」の主な研究テーマ

は、①ブロックポリマー、 dendrimer、スターポリマーなどの高分子合成と、合成された高分子が所望の構造であることを証明するために DOSY を利用した報告 (58-81)、②高分子-高分子、高分子-低分子の分子間相互作用、低分子化合物が会合し、巨大分子を形成した状態の解析に DOSY を利用した報告 (82-98)の 2 つに大別できる (49)。DOSY は、ホスト-ゲスト化学における標準的な研究手法として既に定着しており、合成高分子の分野でも、ロタキサン・カタナンの超分子ポリマー (99)をはじめ、ブロック共重合体等のキャラクタリゼーションにおける DOSY の有用性が広く認識されるようになってきた (100-103)。多分散ポリマーの DOSY による平均分子量と分子量分布の測定 (55, 104-120)や混合物ポリマーのキャラクタリゼーションに関する研究も進んでいる (121-123)。また、高分子分野における DOSY の応用に関する総説が発表され、測定の際の注意点が詳細に解説されている (124)。それにも関わらず、分子量が 100 万を超える高分子電解質である AETAC-co-AAm の場合、 D は $10^{-11.5}$ m²/s 以下と小さく、かつ、高分子鎖の分子運動性が制限され、¹H の共鳴線はブロードニングするため、DOSY 測定は容易ではない。

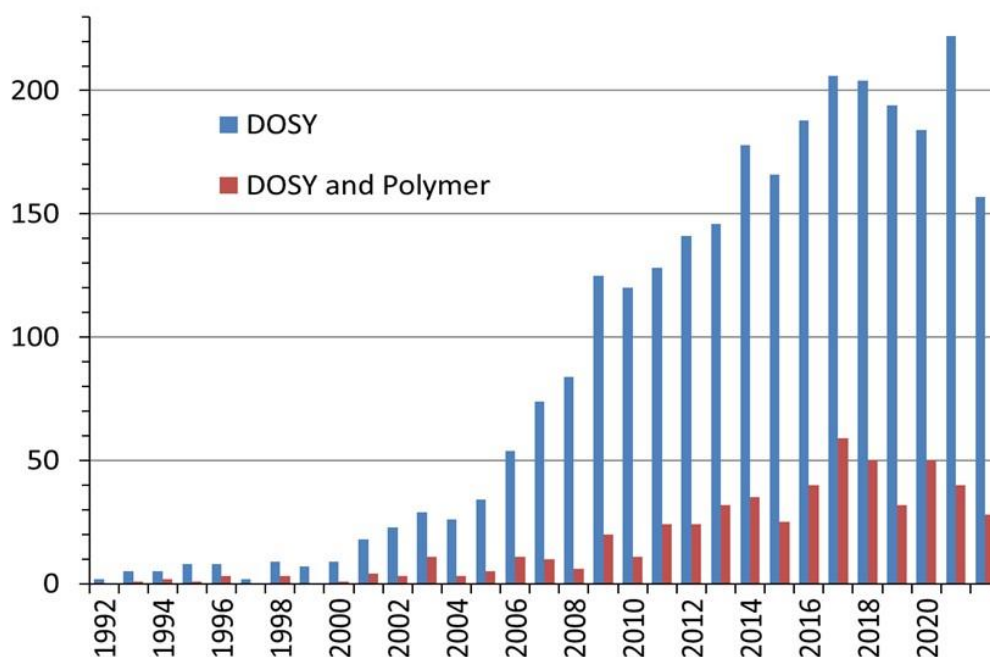


図 1-9 「DOSY」および「DOSY+Polymer」を SciFinder で検索した結果

1.5. 本研究の目的および概要

本学位論文では、AETAC-*co*-AAm のキャラクタリゼーションに向けた DOSY 技術の可能性を明らかにした。これまであまり研究されてこなかった高分子凝集剤のキャラクタリゼーションにより、高分子凝集剤の分子構造と排水処理効果の関係を考察した。

第 1 章 序論では、排水処理の概要ならびに排水処理における高分子凝集剤の役割を述べ、DOSY の測定原理ならびに研究の進展状況を概観した。

第 2 章では、インバース型拡散プローブ Diff BBI (最大 PFG 強度 1,800 G/cm) を装着した Bruker Avance NEO400 型 NMR 装置を用いて、 M_w 130 万の polyacrylamide および M_w 190 万から 390 万の AETAC-*co*-AAm の高磁場勾配 DOSY 測定を重水および 0.1 または 1 M NaCl の重水溶液中で行った。DOSY-CONTIN 法によって得られた二次元スペクトルの D 軸への投影曲線には、それぞれ AETAC および AAm 由来のピークが観測された。それぞれの極大点における D (D_p) は、動的光散乱 (DLS) -CONTIN 法によって決定された値と良く一致した。

第 3、4 章では、食品工場の汚泥ならびに紙・パルプ工場のパルプスラリーを対象に直鎖状 AETAC-*co*-AAm ならびに N, N'-methylenebisacrylamide (MBA) を共重合させた分岐型 AETAC-*co*-AAm の排水処理効果を評価した。食品工場の汚泥に対しては、分岐型 AETAC-*co*-AAm が凝集フロックの形成力に優れ、かつ、低いケーキ含水率を示した。一方、紙パルプ工場のパルプスラリーに対しては、直鎖状 AETAC-*co*-AAm が優れた凝集効果を示し、分岐型 AETAC-*co*-AAm はアニオントラッシュのパルプへの高い定着度を示した。

第 5 章では、AETAC-*co*-AAm のキャラクタリゼーションにより、第 3、4 章で実施した食品工場ならびに紙パルプ工場のパルプスラリーの排水処理効果の要因解析を行った。分岐型 AETAC-*co*-AAm は、直鎖状 AETAC-*co*-AAm と重量平均分子量が同等であっても水溶液中における分子鎖の広がりが小さいことが SEC-MALS ならびに固有粘度の測定により確認された。また、分岐型 AETAC-*co*-AAm の DOSY から抽出した 1D NMR のピーク積分

値が減少し、主鎖近傍におけるセグメント運動性の低下が見られたことから、分岐型 AETCA-co-AAm は剛直なポリマー鎖を有することが定量的に示された。良好な排水処理効果を得るためには、分岐構造化が重要であることが明らかになった。

第6章では、本研究のまとめと今後の展望について述べる。

1.6. 参考文献

1. 内閣官房水循環政策本部事務局、"水循環とは"、内閣官房水循環政策本部事務局、https://www.cas.go.jp/jp/seisaku/mizu_junkan/about/index.html.
2. Chowdhary P, Bharagava RN, Mishra S, Khan N. Role of Industries in Water Scarcity and Its Adverse Effects on Environment and Human Health. In: Shukla V, Kumar N, editors. Environmental Concerns and Sustainable Development: Volume 1: Air, Water and Energy Resources. Singapore: Springer Singapore; 2020. p. 235-56.
3. 内閣官房水循環政策本部事務局、"令和4年版 水循環白書について"、内閣官房水循環政策本部事務局、令和4年6月、https://www.kantei.go.jp/jp/singi/mizu_junkan/pdf/r04_mizujunkan_gaiyou.pdf.
4. Ang WL, Mohammad AW. State of the art and sustainability of natural coagulants in water and wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*. 2020;262:121267.
5. Abbasi Moud A. Polymer based flocculants: Review of water purification applications. *Journal of Water Process Engineering*. 2022;48:102938.
6. 佐藤茂、水処理、水溶性高分子の最新動向 2015. p. 107-16.
7. 栗田工業株式会社、"「水」のプロが応える水処理相談サイト"、栗田工業株式会社、<https://kcr.kurita.co.jp/wtschool/001.html>.
8. 佐藤茂. ゲルハンドブック. ゲルハンドブック: エヌ・ティー・エス; 1997. p. 686.
9. 栗田工業株式会社. 薬品ハンドブック第4版. 薬品ハンドブック第4版: 栗田工業株式会社; 2001. p. 194.
10. 吉村二三隆. これでわかる水処理技術 (現場の即戦力): 技術評論社; 2011.
11. 渡辺実、西村総介. 最近の排水処理技術について. *日本醸造協会誌*. 2006;101(8):549-62.
12. Moudgil BM, Somasundaran P. Effect of interactions between sulfonated polyacrylamide and sodium dodecylsulfonate-dodecylamine hydrochloride on adsorption. *Colloids and Surfaces*. 1985;13:87-101.
13. Somasundaran P, Cleverdon J. A study of polymer/surfactant interaction at the mineral/solution interface. *Colloids and Surfaces*. 1985;13:73-85.
14. Svarovsky L. 1 - Introduction to solid-liquid separation. In: Svarovsky L, editor. Solid-liquid separation (Fourth edition). Oxford: Butterworth-Heinemann; 2001. p. 1-29.
15. 化学工業日報社. 化学経済臨時増刊「化学工業白書」2014.
16. 阿久根顕一、鳥居芳典. 高分子凝集剤. *有機合成化学協会誌*. 1978;36(4):314-7.

17. 鈴木守. 高分子凝集剤の利用. 高分子. 1972;21(11):586-91.
18. 渡辺実, 明星隆, 橋本正憲. 脱水に有効な高分子凝集剤について. 日本鉱業会誌. 1981;97(1124):1124-5.
19. Khodakarami M, Bagheri M. Recent advances in synthesis and application of polymer nanocomposites for water and wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*. 2021;296:126404.
20. Antunes E, Garcia FAP, Ferreira P, Blanco A, Negro C, Rasteiro MG. Use of new branched cationic polyacrylamides to improve retention and drainage in papermaking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008;47(23):9370-5.
21. Watanabe Y, Kubo K, Sato S. Application of amphoteric polyelectrolytes for sludge dewatering. *Langmuir*. 1999;15(12):4157-64.
22. 川村和明. 高分子凝集剤の開発と今後の展望. 高分子. 2002;51:504-7.
23. Lee CS, Robinson J, Chong MF. A review on application of flocculants in wastewater treatment. *Process Safety and Environmental Protection*. 2014;92(6):489-508.
24. 大西陽. 高分子凝集剤「アラフロック A-185」による紙パルプ工場の排水処理について. 紙パ技協誌. 1971;25:23-6.
25. 渡辺康彦, 吉木純一, 有機凝結剤及び排水の凝集処理方法. 特許公報、特許第 3702938 号.
26. Kumar M, Dutta S, You S, Luo G, Zhang S, Show PL, et al. A critical review on biochar for enhancing biogas production from anaerobic digestion of food waste and sludge. *Journal of Cleaner Production*. 2021;305:127143.
27. Zhang X, Ye P, Wu Y. Enhanced technology for sewage sludge advanced dewatering from an engineering practice perspective: A review. *Journal of Environmental Management*. 2022;321:115938.
28. 佐々木壮吉. 高分子凝集剤. 高分子. 1959;8(11):612-4.
29. 坂元絢子, 佐藤茂, 渡邊一也, 汚泥脱水剤及び汚泥脱水方法、特許公報、特許第 6819718 号
30. Bae Y-H, Lee S-S. A single flocculant/dual flocculation system for dewatering using a branched self-inversing emulsion flocculant. *Environmental Engineering Research*. 2006;11(4):208-16.
31. 大竹久夫, 汚泥及び有機性廃水の処理方法並びに有機性廃水の処理装置、特許公報、特許第 4527889 号.
32. 川崎信彦. 汚泥処理の現状と課題. 環境技術. 1985;14(1):70-1.
33. Zinatizadeh AA, Ibrahim S, Aghamohammadi N, Mohamed AR, Zangeneh H, Mohammadi P. Polyacrylamide-induced coagulation process removing suspended solids from palm oil mill effluent. *Separation Science and Technology*. 2017;52(3):520-7.
34. Bhatia S, Othman Z, Ahmad AL. Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using *Moringa oleifera* seeds as natural coagulant. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;145(1):120-6.
35. イエラン・リンドホルム. 紙・パルプ産業におけるプロセス水の処理と再利用. 紙パ技協誌. 1996;50:137-42.
36. 稲葉孝文. 新規製紙用歩留向上剤. 東亜合成グループ研究年報. 2008;11:52-5.
37. 駿河圭二, 陳嘉義, 三枝隆. アニオントラッシュ処理とろ水・歩留向上、—生産性向上システム—. 紙パ技協誌. 2004;58(2):159-64.

38. 陳嘉義. 抄紙工程におけるアニオントラッシュ対策. 紙パ技協誌. 2003;57:17-26.
39. Mabire F, Audebert R, Quivoron C. Synthesis and solution properties of water soluble copolymers based on acrylamide and quaternary ammonium acrylic comonomer. *Polymer*. 1984;25(9):1317-22.
40. Lafuma F, Durand G. ¹³C NMR spectroscopy of cationic copolymers of acrylamide. *Polymer Bulletin*. 1989;21(3):315-8.
41. Proietti N, Amato ME, Masci G, Segre AL. Polyelectrolyte/surfactant interaction: an NMR characterization. *Macromolecules*. 2002;35(11):4365-72.
42. Howard GJ, Hudson FL, West J. Water-soluble polymers as retention aids in a model papermaking system. III. Modified polyacrylamides. *Journal of Applied Polymer Science*. 1977;21(1):29-43.
43. Pelton RH, Allen LH. The effects of some electrolytes on flocculation with a cationic polyacrylamide. *Colloid and Polymer Science*. 1983;261(6):485-92.
44. Moody G. The use of polyacrylamides in mineral processing. *Minerals Engineering*. 1992;5(3):479-92.
45. Woo S, Lee JY, Choi W, Moon MH. Characterization of ultrahigh-molecular weight cationic polyacrylamide using frit-inlet asymmetrical flow field-flow fractionation and multi-angle light scattering. *Journal of Chromatography A*. 2016;1429:304-10.
46. Wei H, Gao B, Ren J, Li A, Yang H. Coagulation/flocculation in dewatering of sludge: A review. *Water Research*. 2018;143:608-31.
47. Bolto B, Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*. 2007;41(11):2301-24.
48. Ute K, Nagao R, Watanabe K. Chapter 5 Application of on-line SEC-NMR and DOSY for practical polymer characterization. *NMR methods for characterization of synthetic and natural polymers: The Royal Society of Chemistry*; 2019. p. 80-100.
49. 曾我部啓介. Diffusion Ordered Two-dimensional NMR Spectroscopy (DOSY)による合成高分子の一次構造解析. 徳島大学学位論文. 2014:1-77.
50. Johnson CSJ. Diffusion ordered nuclear magnetic resonance spectroscopy: principles and applications. *Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy*. 1999;34:203-56.
51. Morris KF, Johnson CS. Diffusion-ordered two-dimensional nuclear magnetic resonance spectroscopy. *Journal of the American Chemical Society*. 1992;114:3139-41.
52. Morris KF, Johnson CSJ. Diffusion-Ordered Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. *J Am Chem Soc*. 1992;114:3139-41.
53. Gibbs SJ, Johnson CS. A PFG NMR experiment for accurate diffusion and flow studies in the presence of eddy currents. *Journal of Magnetic Resonance (1969)*. 1991;93(2):395-402.
54. Chen A, Wu D, Johnson CS. Determination of molecular weight distributions for polymers by diffusion-ordered NMR. *Journal of the American Chemical Society*. 1995;117:7965-70.
55. Morris KF, Johnson CSJ. Resolution of Discrete and Continuous Molecular Size Distributions by Means of Diffusion-Ordered 2D NMR Spectroscopy. *J Am Chem Soc*. 1993;115:4291-9.
56. Malliavin MADaTE. Maximum Entropy Processing of DOSY NMR Spectra. *Analytical Chemistry*. 1998;70:2146-8.

57. T. E. Malliavin VLaMAD. The DOSY experiment provides insights into the protegrin-lipid interaction. *J Chim Phys.* 1998;95:178 - 86.
58. Mansfeld U, Winter A, Hager MD, Hoogenboom R, Günther W, Schubert US. Orthogonal self-assembly of stimuli-responsive supramolecular polymers using one-step prepared heterotelechelic building blocks. *Polymer Chemistry.* 2013;4(1):113-23.
59. Huin C, Eskandani Z, Badi N, Farcas A, Bennevault-Celton V, Guégan P. Anionic ring-opening polymerization of ethylene oxide in DMF with cyclodextrin derivatives as new initiators. *Carbohydrate Polymers.* 2013;94(1):323-31.
60. Pale V, Nikkonen T, Vapaavuori J, Kostianen M, Kavakka J, Selin J, et al. Biomimetic zinc chlorin-poly(4-vinylpyridine) assemblies: doping level dependent emission-absorption regimes. *Journal of Materials Chemistry C.* 2013;1(11):2166-73.
61. Teuchert C, Michel C, Hausen F, Park D-Y, Beckham HW, Wenz G. Cylindrical Polymer Brushes by Atom Transfer Radical Polymerization from Cyclodextrin-PEG Polyrotaxanes: Synthesis and Mechanical Stability. *Macromolecules.* 2013;46(1):2-7.
62. Pellizzaro ML, Fisher J, Wilson AJ. Electronic substituent effects on hydrogen-bonding motifs modulate supramolecular polymerisation. *RSC Advances.* 2013;3(9):3103-8.
63. Natalello A, Alkan A, Friedel A, Lieberwirth I, Frey H, Wurm FR. Enlarging the Toolbox: Epoxide Termination of Polyferrocenylsilane (PFS) as a Key Step for the Synthesis of Amphiphilic PFS-Polyether Block Copolymers. *ACS Macro Letters.* 2013;2(4):313-6.
64. Altintas O, Schulze-Suenninghausen D, Luy B, Barner-Kowollik C. ABC-type miktoarm star terpolymers accessed by H-bonding driven supramolecular self-assembly. *European Polymer Journal.* 2015;62:409-17.
65. Kono H, Oeda I, Nakamura T. The preparation, swelling characteristics, and albumin adsorption and release behaviors of a novel chitosan-based polyampholyte hydrogel. *Reactive and Functional Polymers.* 2013;73(1):97-107.
66. Stoyanova E, Mitova V, Shestakova P, Kowalczyk A, Momekov G, Momekova D, et al. Reversibly PEGylated nanocarrier for cisplatin delivery. *Journal of Inorganic Biochemistry.* 2013;120:54-62.
67. Chae IS, Koyano M, Oyaizu K, Nishide H. Self-doping inspired zwitterionic pendant design of radical polymers toward a rocking-chair-type organic cathode-active material. *Journal of Materials Chemistry A.* 2013;1(4):1326-33.
68. Bakkour Y, Darcos V, Li S, Coudane J. Diffusion ordered spectroscopy (DOSY) as a powerful tool for amphiphilic block copolymer characterization and for critical micelle concentration (CMC) determination. *Polymer Chemistry.* 2012;3(8):2006-10.
69. Palaskar DV, Boyer A, Cloutet E, Le Meins J-F, Gadenne B, Alfos C, et al. Original diols from sunflower and ricin oils: Synthesis, characterization, and use as polyurethane building blocks. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry.* 2012;50(9):1766-82.
70. Lee S-H, Ouchi M, Sawamoto M. Supramolecular X-Shaped Homopolymers and Block Polymers by Midsegment Complementary Hydrogen Bonds: Design of Bifunctional Initiators with Interactive Sites for

- Metal-Catalyzed Living Radical Polymerization. *Macromolecules*. 2012;45(9):3702-10.
71. Schönamsgruber J, Schade B, Kirschbaum R, Li J, Bauer W, Böttcher C, et al. Synthesis and Aggregation Properties of Polycationic Perylenetetracarboxylic Acid Diimides. *European Journal of Organic Chemistry*. 2012;2012(31):6179-86.
72. Pereira G, Huin C, Morariu S, Bennevault-Celton V, Guégan P. Synthesis of Poly(2-methyl-2-oxazoline) Star Polymers with a β -Cyclodextrin Core. *Australian Journal of Chemistry*. 2012;65(8):1145-55.
73. Biedermann F, Rauwald U, Zayed JM, Scherman OA. A supramolecular route for reversible protein-polymer conjugation. *Chemical Science*. 2011;2(2):279-86.
74. Hansell CF, Espeel P, Stamenović MM, Barker IA, Dove AP, Du Prez FE, et al. Additive-Free Clicking for Polymer Functionalization and Coupling by Tetrazine–Norbornene Chemistry. *Journal of the American Chemical Society*. 2011;133(35):13828-31.
75. Billiet L, Gok O, Dove AP, Sanyal A, Nguyen L-TT, Du Prez FE. Metal-Free Functionalization of Linear Polyurethanes by Thiol-Maleimide Coupling Reactions. *Macromolecules*. 2011;44(20):7874-8.
76. Périneau F, Pensec S, Sassoie C, Ribot F, van Lokeren L, Willem R, et al. New hybrid core–shell star-like architectures made of poly(n-butyl acrylate) grown from well-defined titanium oxo-clusters. *Journal of Materials Chemistry*. 2011;21(12):4470-5.
77. De Greef TFA, Kade MJ, Feldman KE, Kramer EJ, Hawker CJ, Meijer EW. Spacer-length-dependent association in polymers with multiple-hydrogen-bonded end groups. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*. 2011;49(19):4253-60.
78. Kowalczyk A, Stoyanova E, Mitova V, Shestakova P, Momekov G, Momekova D, et al. Star-shaped nano-conjugates of cisplatin with high drug payload. *International Journal of Pharmaceutics*. 2011;404(1):220-30.
79. Périneau F, Pensec S, Sanchez C, Creton C, Rozes L, Bouteiller L. Supramolecular design for polymer/titanium oxo-cluster hybrids: an open door to new organic–inorganic dynamers. *Polymer Chemistry*. 2011;2(12):2785-8.
80. Bencherif SA, Siegwart DJ, Srinivasan A, Horkay F, Hollinger JO, Washburn NR, et al. Nanostructured hybrid hydrogels prepared by a combination of atom transfer radical polymerization and free radical polymerization. *Biomaterials*. 2009;30(29):5270-8.
81. Bencherif SA, Srinivasan A, Horkay F, Hollinger JO, Matyjaszewski K, Washburn NR. Influence of the degree of methacrylation on hyaluronic acid hydrogels properties. *Biomaterials*. 2008;29(12):1739-49.
82. Xia B, Zheng B, Han C, Dong S, Zhang M, Hu B, et al. A novel pH-responsive supramolecular polymer constructed by pillar[5]arene-based host–guest interactions. *Polymer Chemistry*. 2013;4(6):2019-24.
83. Shinozaki Y, Richards G, Ogawa K, Yamano A, Ohara K, Yamaguchi K, et al. Double Helices of a Pyridine-Appended Zinc Chlorophyll Derivative. *Journal of the American Chemical Society*. 2013;135(14):5262-5.
84. Dazzazi A, Coppel Y, In M, Chassenieux C, Mascialchi P, Salomé L, et al. Oligomeric and polymeric

- surfactants for the transfer of luminescent ZnO nanocrystals to water. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013;1(11):2158-65.
85. Wang Q, Chen Y, Liu Y. Supramolecular ternary polymer mediated by cucurbituril and cyclodextrin. *Polymer Chemistry*. 2013;4(15):4192-8.
86. Neogi S, Schnakenburg G, Lorenz Y, Engeser M, Schmittl M. Implications of Stoichiometry-Controlled Structural Changeover Between Heteroleptic Trigonal [Cu(phenAr₂)(py)]⁺ and Tetragonal [Cu(phenAr₂)(py)₂]⁺ Motifs for Solution and Solid-State Supramolecular Self-Assembly. *Inorganic Chemistry*. 2012;51(20):10832-41.
87. Guan Y, Ni M, Hu X, Xiao T, Xiong S, Lin C, et al. Pillar[5]arene-based polymeric architectures constructed by orthogonal supramolecular interactions. *Chemical Communications*. 2012;48(68):8529-31.
88. Nakajima S, Kato E, Minatozaki M, Nishide H. A Supramolecular Polymer of Nitroxide Radicals via Hydrogen Bonding. *Macromolecular Symposia*. 2011;304(1):1-7.
89. Sprafke JK, Odell B, Claridge TDW, Anderson HL. All-or-Nothing Cooperative Self-Assembly of an Annulene Sandwich. *Angewandte Chemie International Edition*. 2011;50(24):5572-5.
90. Schmidt R, Stolte M, Grüne M, Würthner F. Hydrogen-Bond-Directed Formation of Supramolecular Polymers Incorporating Head-to-Tail Oriented Dipolar Merocyanine Dyes. *Macromolecules*. 2011;44(10):3766-76.
91. Asaro F, Savko N. Resolution of a nonionic surfactant oligomeric mixture by means of DOSY with inverse micelle assistance. *Magnetic Resonance in Chemistry*. 2011;49(4):195-8.
92. Ochiai B, Ito S, Endo T. Chiral interaction between aromatic aldehydes and a polymer bearing large chiral rings obtained by cyclopolymerization of bisacrylamide. *Polymer Journal*. 2010;42(2):138-41.
93. Haino T, Saito H. Photoresponsive Organogel Based on Supramolecular Assembly of Tris(phenylisoxazolyl)benzene. *Australian Journal of Chemistry*. 2010;63(4):640-5.
94. Nally R, Scherman OA, Isaacs L. Polymer deaggregation and assembly controlled by a double cavity cucurbituril. *Supramolecular Chemistry*. 2010;22(11-12):683-90.
95. Sonnenschein MF, Redwine OD, Wendt BL, Kastl PE. Colloidal Encapsulation of Hydrolytically and Oxidatively Unstable Organoborane Catalysts and Their Use in Waterborne Acrylic Polymerization. *Langmuir*. 2009;25(21):12488-94.
96. Boisselier E, Chan Kam Shun A, Ruiz J, Cloutet E, Belin C, Astruc D. Ferrocenyl dendronized polymers. *New Journal of Chemistry*. 2009;33(2):246-53.
97. Fechner M, Kramer M, Kleinpeter E, Koetz J. Polyampholyte-modified ionic microemulsions. *Colloid and Polymer Science*. 2009;287(10):1145-53.
98. Ulrich S, Buhler E, Lehn J-M. Reversible constitutional switching between macrocycles and polymers induced by shape change in a dynamic covalent system. *New Journal of Chemistry*. 2009;33(2):271-92.
99. Clark PG, Guidry EN, Chan WY, Steinmetz WE, Grubbs RH. Synthesis of a Molecular Charm Bracelet via Click Cyclization and Olefin Metathesis Clipping. *J Am Chem Soc*. 2010;132:3405-12.
100. Coumes F, Huang C-Y, Huang C-H, Coudane J, Domurado D, Li S, et al. Design and Development of Immunomodulatory Antigen Delivery Systems Based on Peptide/PEG-PLA Conjugate for Tuning

- Immunity. *Biomacromolecules*. 2015;16(11):3666-73.
101. Chang BS, Ma L, He M, Xu T. NMR Studies of Block Copolymer-Based Supramolecules in Solution. *ACS Macro Letters*. 2020;9(7):1060-6.
102. Xu J, Wang X, Hadjichristidis N. Diblock dialternating terpolymers by one-step/one-pot highly selective organocatalytic multimonomer polymerization. *Nature Communications*. 2021;12(1):7124.
103. Schuett T, Kimmig J, Zechel S, Schubert US. Fully Automated Multi-Step Synthesis of Block Copolymers. *Polymers*. 2022;14(2):292.
104. Chen A, Wu D, Johnson CSJ. Determination of Molecular Weight Distributions for Polymers by Diffusion-Ordered NMR. *J Am Chem Soc*. 1995;117:7965-70.
105. Lodge TP. Reconciliation of the Molecular Weight Dependence of Diffusion and Viscosity in Entangled Polymers. *Physical Review Letters*. 1999;83(16):3218-21.
106. Håkansson B, Nydén M, Söderman O. The influence of polymer molecular-weight distributions on pulsed field gradient nuclear magnetic resonance self-diffusion experiments. *Colloid and Polymer Science*. 2000;278(5):399-405.
107. Kanematsu T, Sato T, Imai Y, Ute K, Kitayama T. Mutual- and Self-Diffusion Coefficients of a Semiflexible Polymer in Solution. *Polymer Journal*. 2005;37(2):65-73.
108. Xu M, Xu M, Chen Q, Zhang S. Investigation on extremely dilute solution of PEO by PFG-NMR. *Colloid and Polymer Science*. 2009;288(1):85.
109. Vieville J, Tanty M, Delsuc MA. Polydispersity index of polymers revealed by DOSY NMR. *J Magn Reson*. 2011;212(1):169-73.
110. Li W, Chung H, Daeffler C, Johnson JA, Grubbs RH. Application of 1H DOSY for Facile Measurement of Polymer Molecular Weights. *Macromolecules*. 2012;45(24):9595-603.
111. Lewinski P, Sosnowski S, Kazmierskia S, Penczeka S. L-Lactide polymerization studied by 1H NMR with diffusion-ordered spectroscopy (DOSY): a “One NMR Tube Experiment” providing data on monomer conversion, polymer structure, Mn and Mw. *Polym Chem*. 2015;6:4353-7.
112. Arrabal-Campos FM, Oña-Burgos P, Fernández I. Molecular weight prediction with no dependence on solvent viscosity. A quantitative pulse field gradient diffusion NMR approach. *Polymer Chemistry*. 2016;7(26):4326-9.
113. Chamignon C, Duret D, Charreyre M-T, Favier A. 1H DOSY NMR Determination of the Molecular Weight and the Solution Properties of Poly(N-acryloylmorpholine) in Various Solvents. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2016;217(20):2286-93.
114. Guo X, Laryea E, Wilhelm M, Luy B, Nirschl H, Guthausen G. Diffusion in Polymer Solutions: Molecular Weight Distribution by PFG-NMR and Relation to SEC. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2017;218(1).
115. Rosenboom J-G, De Roo J, Storti G, Morbidelli M. Diffusion (DOSY) 1H NMR as an alternative method for molecular weight determination of poly(ethylene furanoate) (PEF) polyesters. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2017;218(1).
116. Gu K, Onorato J, Xiao SS, Luscombe CK, Loo Y-L. Determination of the Molecular Weight of

Conjugated Polymers with Diffusion-Ordered NMR Spectroscopy. *Chemistry of Materials*. 2018;30(3):570-6.

117. Nam NH, Tho NH, Ngoc NM, Trung PQ. Application of ¹H DOSY NMR in Measurement of Polystyrene Molecular Weights. *VNU Journal of Science: Natural Sciences and Technology*. 2020;36(2).

118. Hou J, Pearce E. Characterization of polymer molecular weight distribution by NMR diffusometry: experimental criteria and findings. *Analytical Chemistry*. 2021;93(22):7958-64.

119. Grabe B, Hiller W. Molar Mass Distribution and Chemical Composition Distribution of PS-b-PMMA Block Copolymers Determined by Diffusion Ordered Spectroscopy. *Macromolecules*. 2022;55(18):8014-20.

120. Voorter P-J, McKay A, Dai J, Paravagna O, Cameron NR, Junkers T. Solvent-Independent Molecular Weight Determination of Polymers Based on a Truly Universal Calibration. *Angewandte Chemie International Edition*. 2022;61(5):e202114536.

121. Jerschow A, Müller N. Diffusion-Separated Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy of Polymer Mixtures. *Macromolecules*. 1998;31(19):6573-8.

122. Van Gorkom LCM, Hancewicz TM. Analysis of DOSY and GPC-NMR Experiments on Polymers by Multivariate Curve Resolution. *J Magn Reson*. 1998;130:125–30.

123. Ute K, Nagao R, Watanabe K. Application of On-line SEC-NMR and DOSY for Practical Polymer Characterization. In: Zhang R, Miyoshi T, Sun P, editors. *NMR Methods for Characterization of Synthetic and Natural Polymers. New Developments in NMR*. Cambridge: The Royal Society of Chemistry; 2019. p. 80-100.

124. Groves P. Diffusion ordered spectroscopy (DOSY) as applied to polymers. *Polymer Chemistry*. 2017;8(44):6700-8.

第 2 章 インバース型 diffusion プローブを用いた高分子量アクリルアミド系共重合体の高磁場勾配 DOSY 測定

2.1. 緒言

縦方向の eddy-current delay を備えた bipolar pulse pair stimulated echo シーケンス (*bpp-ste-led*) は、DOSY 法で最も一般的に使用されるパルスシーケンスの一つである (図 1-8) (1)。特定の PFG 強度 G (G/cm) で観測されるエコー強度 $f(G)$ は、Stejskal-Tanner の式で定義される:

$$f(G) = f(G_1) \exp\left(-\frac{2\tau_1}{T_2} - \frac{\tau_2}{T_1}\right) \exp\left[-(\gamma\delta G)^2 D \left(\Delta - \frac{\delta}{3}\right)\right], \quad (\text{式 1})$$

ここで、 G_1 は最小の磁場勾配強度である。 τ_1 , τ_2 , δ , Δ はそれぞれ、FG パルス後の回復時間、磁場勾配の印加時間、拡散時間である。 γ は核磁気回転比、 T_1 と T_2 はそれぞれ縦方向と横方向の緩和時間である。現在の NMR 分光計には、一般的に PFG システム (プローブと増幅器) が装備されており、最大の G は数十から 60 G/cm、最大の δ は数 ms である。 G が 60 G/cm、 δ が 5 ms の際、信頼性の高い DOSY 測定に必要な 5 % のエコー減衰 $f(G)/f(G_1)$ を得るには、 10^{-11} m²/s の D を決定するために約 460 ms の拡散時間 Δ が必要である (式 1)。 D と M_w の関係はおおよそ $D \propto M_w^{-0.6}$ に従うため、溶解性ポリマーの M_w が増加し D が減少するにつれて、拡散時間 Δ を大きくする必要がある。AETAC-co-AAm の T_2 が数十 ms 未満であることが予想されるため、AETAC-co-AAm の DOSY 測定に大きな Δ を適用すると $f(G)$ が大幅に低下する。著者は過去に、最大の G が 1,200 G/cm である diffusion プローブを用いて、 M_w が 5.1×10^6 から 1.5×10^7 の範囲の AETAC-co-AAm の DOSY 測定を実施した (2, 3)。DOSY と動的光散乱 (DLS) によって決定された D は良く一致したが、DOSY 測定では、S/N が低くスペクトル分解能が低いため、 D の分布が広がった。近年、¹H NMR 拡散法を実行するために最適化されたインバース型 diffusion プローブ (最大 G 1,800 G/cm) が考案された。従来の diffusion プローブとは対照的に、インバース型 diffusion プローブは高分子量ポリマーの ¹H DOSY 実験のために最適化されている。例えば、Lopez らは、このインバース型 diffusion プローブを用いて、最大 3.4×10^5 の M_w を有するポリスチレンスルホン酸を D₂O 中で ¹H NMR 拡散測定を実施した (4)。本研究で使用した AETAC-co-AAm の M_w はポリスチ

レンスルホン酸の M_w よりも一桁大きい。本章では、インバース型 diffusion プローブを用いた DOSY 測定により、以前の研究よりも高い解像度で ^1H DOSY スペクトルを取得することができるか検証し、AETAC-*co*-AAm のキャラクタリゼーションに向けた DOSY 技術の可能性を明らかにした。

2.2. 実験

2.2.1. 試薬

AETAC は MT Aquapolymer, Inc. から購入した。AAm、2,2'-Azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (V-50) はシグマアルドリッチ (株) から購入した。

2.2.2. AETAC-*co*-AAm の合成

V-50 を開始剤に用い、濃度を 0.01~1.06 mol%対モノマーで変化させて、40 °C で 15 時間重合を行い、polyacrylamide (sample A) と組成と分子量の異なる AETAC-*co*-AAm (sample B, C, D) を合成した。急冷により反応を停止させた後、ポリマー試料をアセトン中で繰り返し析出させ精製した。Polyacrylamide と AETAC-*co*-AAm の粉末試料は室温中での真空乾燥により得られた。

2.2.3. 試料調製および測定

1) NMR

Polyacrylamide と AETAC-*co*-AAm の粉末試料を 0.05 %の trimethylsilyl propanoic acid を含む重水 (99.9 atom % D)、0.1 M NaCl もしくは 1 M NaCl 重水溶液に溶解し、0.2 wt%溶液を作製した。これを 5 mmφ試料管に移して液高を 30 mm に調整した。測定には、Diff BBI プローブおよび TopSpin 4.1.0 software を実装した Diff-5-3 program を装備した Bruker AVANCE NEO 400 型 NMR 装置を使用して行った。30 °C、1 M NaCl 重水中でのポリマー試料の DOSY 測定では、磁場勾配の印加時間 δ を 3.2 ms、拡散時間 Δ を 10 ms、eddy-current delay T_e を 5 ms、gradient recovery delay (t_g) を 0.5 μs と設定した。その他の条件は、それぞれ図中の説明文に記載した。TopSpin 4.1.4 ソフト

ウェアに実装されている CONTIN 法を使用し逆ラプラス変換を実施した (5, 6)。

2) DLS

Polyacrylamide と AETAC-*co*-AAM の粉末試料を 1 M NaCl 溶液に溶解し 0.2 wt% のサンプル溶液を作製した。ポリスチレンセル (10 mm 角) に移して 30 °C で測定した。混合品を測定する場合、粉末を混合してから 1 M NaCl 溶液に溶解した。測定には、Malvern 製 Zetasizer Nano ZSP を用い CONTIN 法により解析を行った。

3) SEC-MALS

溶離液に 1 M NaCl (7)、検出器に多角散乱 (MALS) 検出器 (WYATT DAWN HELEOS-II)、カラムにはポリヒドロキシメタクリレート充填カラム (Shodex OHpak SB-806M HQ (排除限界分子量 : 2,000 万)、OHpak SB-807 HQ (排除限界分子量 : 50,000 万)) を用い、試料濃度 0.2 %、流速 0.6 mL/min、温度 25 °C にて行った。SEC-MALS により polyacrylamide と AETAC-*co*-AAM の M_w 、 M_w/M_n 、回転半径 (R_g) を決定した。Wyatt Optilab T-rEx 示差屈折率検出器については、既知濃度の polyacrylamide もしくは AETAC-*co*-AAM の 1 M NaCl 溶液を使用して校正した (8)。

4) 固有粘度

Polyacrylamide および AETAC-*co*-AAM の固有粘度については、キャノンフェンスケ粘度計 (Size 75) を用いて 1 M NaCl 水溶液中で 25 °C で測定した。ポリマー濃度が異なる 5 種の試料溶液を調製し、各濃度のポリマー溶液試料の比粘度を求め、線形プロットから外挿して求めた (8)。

2.3. 結果と考察

2.3.1. AETAC-co-AAm の合成結果

Sample A-D の AETAC 組成、 M_w 、 M_w/M_n 、 R_g および $[\eta]$ を表 2-1 に示す。表 2-1 の通り、 M_w が大きいほど $[\eta]$ の値は大きくなった。Mabire らの研究によれば、 $[\eta]$ の値は溶液のイオン強度やポリマーの組成、 M_w の影響を受け、1 M NaCl 溶液中では、 $[\eta]$ の値は M_w の影響を受けるが、AETAC-co-AAm の組成の影響を受けないことが示されている (7)。

表 2-1 Polyacrylamide および AETAC-co-AAm の組成と重量平均分子量 (M_w)

sample	AETAC (mol%)		$M_w^c/10^6$	M_w/M_n^c	R_g^c (nm)	$[\eta]^d$ (dL/g)
	Feed ^a	Copolymer ^b				
A	0	0	1.3	1.6	61	5.4
B	60	59.3	2.1	2.8	87	7.7
C	60	59.4	1.9	2.6	86	7.5
D	80	80.9	3.9	3.1	109	10.1

^a 0.01 – 1.06 mol% 対モノマー濃度で開始剤 V-50 を使用し、40 °C でラジカル重合を行った。モノマー濃度は 4.6 mol/L とした。

^b 以下の式に従い、40 °C、1 M NaCl 重水溶液中での ¹H NMR により算出した。

$$\text{AETAC (mol\%)} = \text{Intensity (N(CH}_3)_3/9) / \text{Intensity ((CH+CH}_2/3))$$

^c 25 °C、1 M NaCl 水溶液中で SEC-MALS 測定により、 M_w 、 M_w/M_n 、回転半径 (R_g) を決定した。

^d 25 °C、1 M NaCl 水溶液中で測定した。

2.3.2. GR プローブと Diff BBI プローブの比較

40 °C、D₂O 中での sample B の DOSY データから抽出した 1D NMR スペクトルを図 2-1b に示す。1D NMR スペクトルは最初の磁場勾配ステップ G_1 で取得した。DOSY パラメーターを表 2-2 の Run 2 に示す。N. Proietti らの論文を元にピークを帰属した (図 2-1b) (9)。AETAC 主鎖および AAm 主鎖の CH₂ 基 (1) の共鳴線が 1.35–2.41 ppm、CH 基 (2) の共鳴線が 2.41–3.04 ppm にブロードに観測された。また、AETAC 側鎖の (CH₃)₃N⁺ 基 (5) に由来する強い共鳴線が 3.24 ppm、CH₂ 基 (3, 4) の共鳴線が 3.77 ppm および 4.59 ppm に観測された。本研究の図 2-1b を過去研究の図 2-1a (DOSY パラメーターを表 2-2 の Run 1 に示す) と比較すると、共鳴線 1–4 のピーク強度の増加率は共鳴線 5 の増加率より高かった。この増加は主に拡散時間 Δ が 100 ms (Run 1) から 10 ms

(Run 2) に短縮されたことによるものであり、これは Diff BBI プローブの使用によって可能となった。共鳴線 1-4 のスピン-スピン緩和時間 (T_2) は共鳴線 5 のそれよりも短かった (表 2-3)。そのため、 T_2 の短い共鳴線にとって大きな拡散時間 Δ の設定はエコー強度の大幅な減衰を招いてしまう (式 1 を参照)。

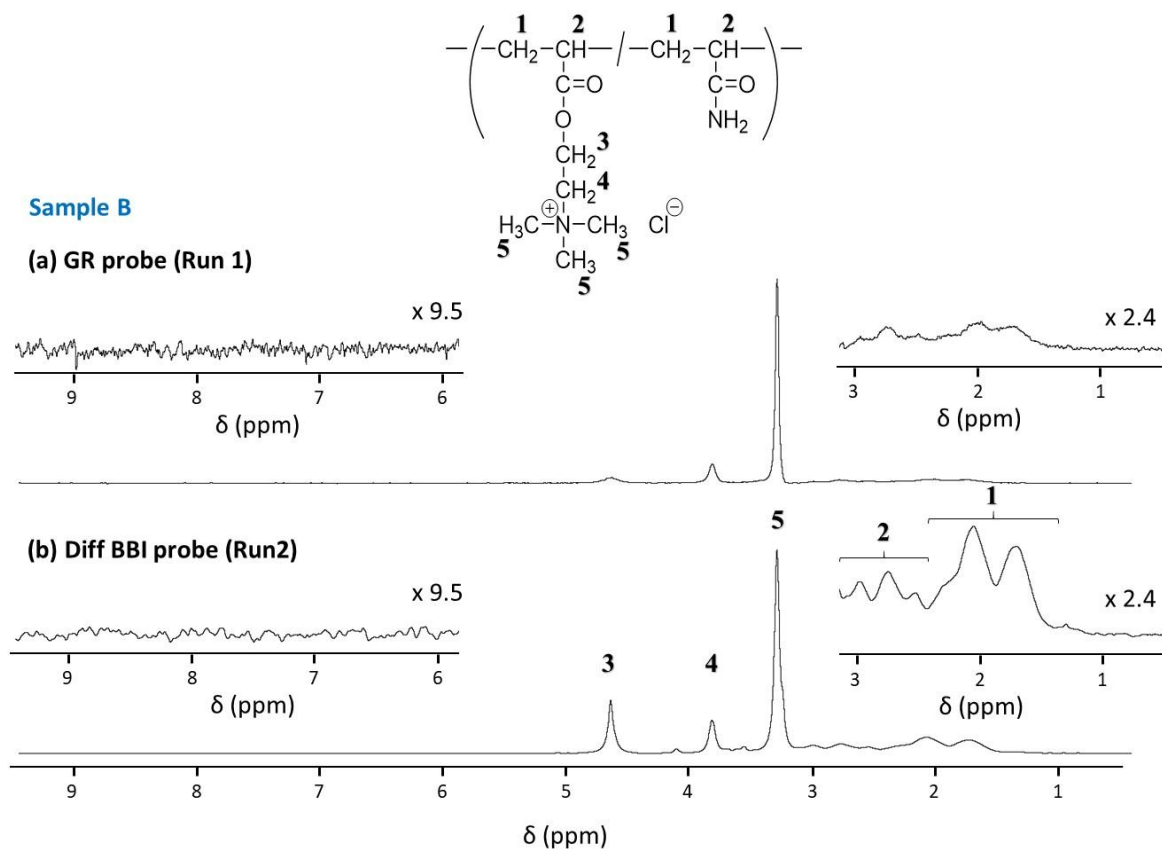


図 2-1 Sample B の DOSY データから抽出した 1D NMR スペクトル (D_2O at 40°C) .

スペクトルは最初の勾配ステップ G_1 で取得した。DOSY 測定は、1) GR プローブ (過去研究、Run 1) (a) (2, 3)、2) Diff BBI プローブ (本研究、Run 2) (b) を使用して実施した。各パラメーターは、表 2-2 を参照。

表 2-2 AETAC-co-AAm (sample B) の DOSY パラメーター (過去研究 (Run 1) (2, 3)、本研究 (Run 2))^a

Run	1	2
Spectrometer	JEOL JNM-ECA	Bruker Avance NEO
Probe	5 mm GR	5 mm Diff BBI
Observed frequency (MHz)	500	400
拡散時間 Δ (ms)	100	10
磁場勾配の印加時間 δ (ms)	2.0	2.5
勾配回復時間 t_g (μ s)	238	0.5
Eddy-current delay T_e (ms)	50	5
スキャン回数 n	32	128
Number of G steps	32	64
Shape of the gradient pulse	square	smooth square
磁場勾配強度 G_1 (G/cm)	100	80
磁場勾配強度 G_{\max} (G/cm)	1100	1720
S/N of the (CH ₃)N ⁺ resonance ^b	263.7	861.5
S/N of the CH ₂ resonance ^b	9.9	47.0

^a 40 °C、D₂O 中で DOSY 測定を実施。 t_g は勾配回復時間を示す。その他の略語 Δ , δ , T_e は、それぞれ拡散時間、磁場勾配の印加時間、eddy-current delay である。 n は磁場勾配のステップ数である。 G_1 と G_{\max} は、それぞれ最小 (1 番目) と最大 (n 番目) の磁場勾配強度である。

^b G_1 で得られた 1D スペクトルの S/N。 F_2 次元のフーリエ変換前に Line broadening factor = 3.0 Hz を適用した。S/N 算出の際のノイズ領域は 6.5–10.0 ppm を適用。

表 2-3 40 °C、重水溶液または 30 °C、1 M NaCl 重水溶液中における AETAC-*co*-AAm sample C のスピン-格子緩和 (T_1) とスピン-スピン緩和 (T_2)^{a)}

Group number	D ₂ O at 40 °C		1 M NaCl / D ₂ O at 30 °C	
	T_1 (s)	T_2 (s)	T_1 (s)	T_2 (s)
1	0.392 ± 0.001	0.032 ± 0.001	0.568 ± 0.009	0.048 ± 0.004
2	0.540 ± 0.003	0.021 ± 0.001	0.771 ± 0.024	0.048 ± 0.004
3	0.096 ± 0.003	n. d.	0.092 ± 0.003	n. d.
4	0.422 ± 0.001	0.051 ± 0.002	0.446 ± 0.002	0.092 ± 0.001
5	0.526 ± 0.000	0.350 ± 0.003	0.409 ± 0.002	0.243 ± 0.003

^{a)} ポリマー試料濃度 0.2 % (w/v)、400 MHz において PULPROG "t1irpr" (T_1) or "cpmgpr" (T_2) を使用し決定した。

2.3.3. 混合試料の DOSY-CONTIN 法による解析

40 °C、D₂O 中における 0.2 wt% の sample A、sample D および sample A と sample D の等量混合物を DOSY-CONTIN 法で分析し、得られた二次元スペクトルおよび D 軸方向の投影曲線を図 2-2 に示す。Sample A (図 2-2a) において、polyacrylamide 主鎖の CH₂ 基 (6) と CH 基 (7) の共鳴線が明確に観測された。 D 軸方向の投影曲線は対数ガウス分布であり、 $\log D$ のピークトップ値 (D_p) は $-11.52 \text{ m}^2/\text{s}$ であった。対照的に、sample D (図 2-2c) において、AETAC-*co*-AAm 側鎖の (CH₃)₃N⁺ 基 (5) 以外の官能基 (1-4) の共鳴線はほとんど観測されなかった。 $\log D_p$ は $-12.33 \text{ m}^2/\text{s}$ であった。Sample A と sample D の等量混合物 (図 2-2b) において、polyacrylamide の 6 と 7 の共鳴線および AETAC-*co*-AAm の 5 の共鳴線が観測された。Sample A と sample D の D の分布曲線は分離されており、それぞれの $\log D_p$ は -12.09 、 $-12.27 \text{ m}^2/\text{s}$ であった。Polyacrylamide (sample A) は非電解質であり柔軟なポリマー鎖を有しているのに対し、AETAC-*co*-AAm (sample D) は電解質であり、荷電を持った AETAC ユニット間の静電反発により D₂O 中ではポリマー鎖が比較的伸びた構造をしていることが推定される。AETAC-*co*-AAm 鎖が伸びることで主鎖の分子運動性が減少し、共鳴線 1-4 の T_2 が大幅に減少したと考えられる。Diff BBI プローブにより実現できた 12 ms という小さな拡散時間 Δ でも D₂O 中では AETAC-*co*-AAm の共鳴線 1-4 を観測することは困難であった。

図 2-2b の sample A の $\log D_p$ ($-12.09 \text{ m}^2/\text{s}$) は、図 2-2a のそれ ($-11.52 \text{ m}^2/\text{s}$) よりもかなり小さかった。Sample A と sample D が混合されたときの D_p の減少は、臨界濃度 (c^*) を遙かに超える試料濃度 (0.2 wt%) に起因すると考えられる。個々のポリマー鎖は、試料濃度が c^* に近づくにつれて重なり始め、希薄溶液中での特定の排除体積は試料濃度と等しくなる濃度として定義される (10)。拡散法によって正確な D を決定するためには、十分に低濃度の試料を使用する必要があることが文献で指摘されている (11-13)。しかしながら、試料濃度が 0.2 wt% 未満の場合、本研究の分光計の感度の観点から実用的ではなかった。

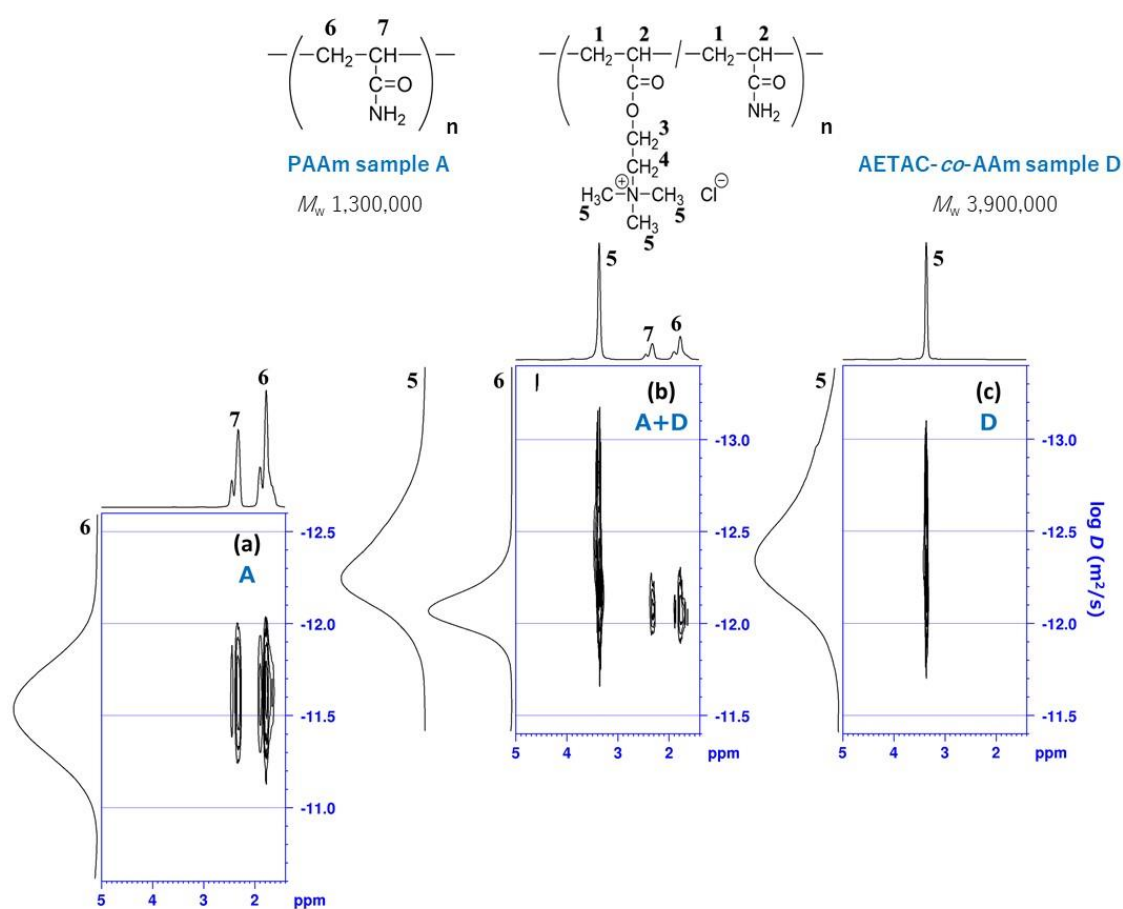


図 2-2 Sample A (a), sample D (c), sample A と sample D の等量混合物 (b) の CONTIN 法によって解析した DOSY スペクトル (D_2O , 40°C) .

ポリマー濃度 = 0.2 wt%, diff method = ste, pulse program = diffSteBp, number of linear G steps = 64 (a) or 128 (b, c), $\Delta = 12 \text{ ms}$, $\delta = 5.4 \text{ ms}$, (a) $G_{64} = 700 \text{ G/cm}$, (b) $G_{128} = 1400 \text{ G/cm}$, (c) $G_{128} = 1420 \text{ G/cm}$.

30 °C、1 M NaCl 重水中における 0.2 wt%の sample A、sample D および sample A と sample D の等量混合物を DOSY-CONTIN 法で分析し、得られた二次元スペクトルおよび D 軸方向の投影曲線を図 2-3 に示す。図 2-2b と 2c とは対照的に、図 2-3b と 3c では AETAC-*co*-AAm の共鳴線 1-5、図 2-3a と 3b では polyacrylamide の共鳴線 6, 7 が観測された。AETAC-*co*-AAm の $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ 基による荷電を持った AETAC ユニット間の静電反発は Cl^- によって遮断され、塩を含む重水中ではポリマー鎖は伸長しないことが報告されている (14)。その結果、sample D の $\log D_p$ は $-11.78 \text{ m}^2/\text{s}$ に著しく増加した (図 2-3c)。図 2-3b の sample A と sample D の D の分布は良く分離しており、 $\log D_p$ はそれぞれ $-11.51 \text{ m}^2/\text{s}$ 、 $-11.64 \text{ m}^2/\text{s}$ であった。これらの値は、30 °C、1 M NaCl 重水中での DLS-CONTIN 法による結果 (sample A ($-11.26 \text{ m}^2/\text{s}$)、sample D ($-11.58 \text{ m}^2/\text{s}$)) と比較的良く一致した。しかしながら、DOSY によって決定される自己拡散係数とは対照的に、DLS によって決定される D は相互拡散係数であることに注意する必要がある。DOSY (図 2-3b) および DLS (図 2-4) における sample A と sample D の分離能は、SEC-MALS によって測定した M_w の分布曲線における sample A と sample D の分離能 (図 2-5) と比較して遥かに劣った。Sample A と sample D の等量混合物における SEC-MALS 分布曲線の分離が不十分なのは、SEC-MALS 装置に対する測定試料の過負荷注入が原因と考えられる。

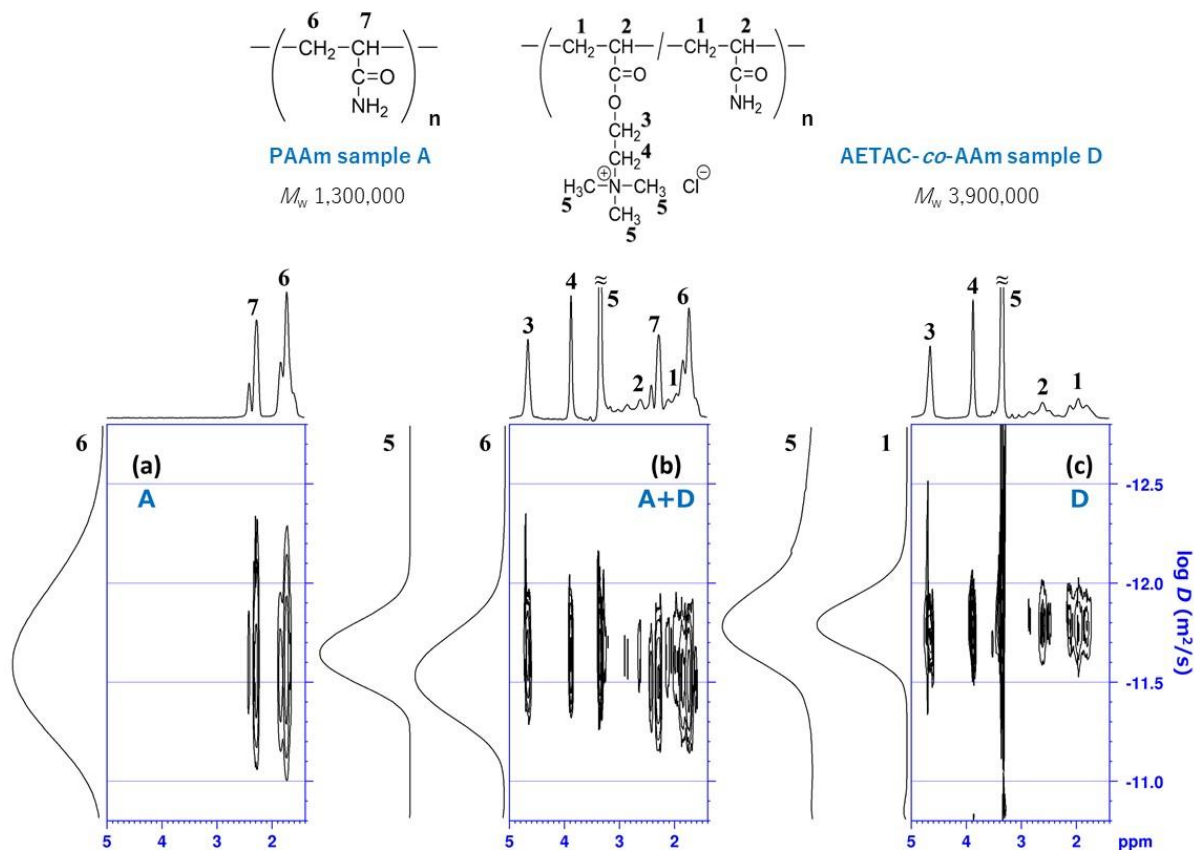


図 2-3 Sample A (a), sample D (c), sample A と sample D の等量混合物 (b) の CONTIN 法によって解析した DOSY スペクトル (1 M NaCl in D₂O、30 °C) .

ポリマー濃度 = 0.2 wt%, diff method = ste, pulse program = diffSteBp, number of linear G steps = 128, $\Delta = 10$ ms, $\delta = 3.4$ ms, (a) $G_{128} = 1100$ G/cm, (b) $G_{128} = 1400$ G/cm, (c) $G_{128} = 1650$ G/cm.

30 °C、0.1 M NaCl 重水中における 0.2 wt% の sample C、sample D および sample C と sample D の等量混合物を DOSY-CONTIN 法で分析し、得られた二次元スペクトルおよび D 軸方向の投影曲線を図 2-6 に示す。Sample D の M_w (3.9×10^6) は sample C (1.9×10^6) の 2 倍であり、sample D の AETAC 組成 (80.9 mol%) は sample C (59.4 mol%) よりも大きい。しかしながら、 D の分布曲線には sample C と sample C の分離は観測されなかった。

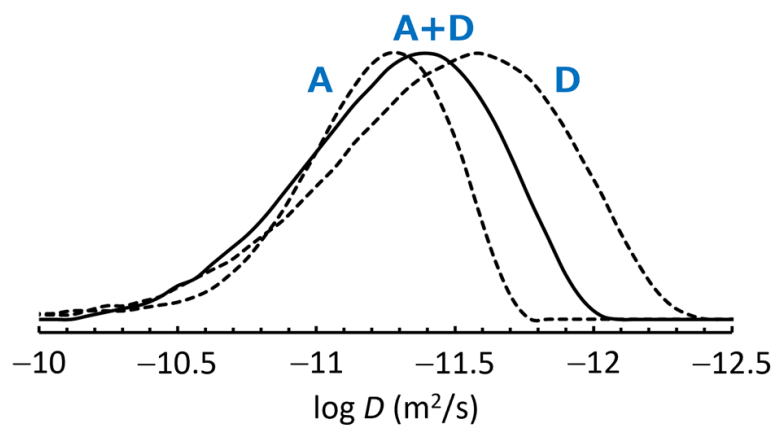


図 2-4 Sample A, sample D, sample A と sample D の等量混合物の DLS-CONTIN 法によって解析した D の分布曲線 (1 M NaCl in D_2O 、30 °C) .ポリマー濃度 = 0.2 wt%.

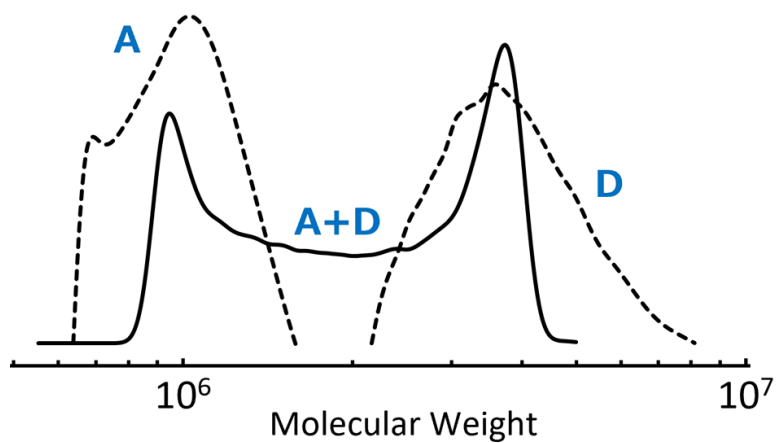


図 2-5 Sample A, sample D, sample A と sample D の等量混合物の SEC-MALS 法によって測定した M_w の分布曲線 (1 M NaCl in D_2O 、25 °C) .ポリマー濃度 = 0.2 wt%.

と移動性に関する情報が得られることが期待される。

2.5. 参考文献

1. Wu D, Chen A, Johnson CS, Jr. An improved diffusion-ordered spectroscopy experiment incorporating bipolar-gradient pulses. *Journal of Magnetic Resonance, Series A*. 1995;115(2):260-4.
2. Ute K, Nagao R, Watanabe K. Chapter 5 Application of on-line SEC-NMR and DOSY for practical polymer characterization. *NMR methods for characterization of synthetic and natural polymers: The Royal Society of Chemistry*; 2019. p. 80-100.
3. Watanabe K, Ute K. Characterization of high molecular weight acrylamide-based copolymers by DOSY-NMR using high field-gradients. *Kobunshi Ronbunshu*. 2018;75(4):358-62.
4. Lopez CG, Richtering W. Viscosity of Semidilute and Concentrated Nonentangled Flexible Polyelectrolytes in Salt-Free Solution. *The Journal of Physical Chemistry B*. 2019;123(26):5626-34.
5. Provencher SW. CONTIN: A general purpose constrained regularization program for inverting noisy linear algebraic and integral equations. *Computer Physics Communications*. 1982;27(3):229-42.
6. Provencher SW. A constrained regularization method for inverting data represented by linear algebraic or integral equations. *Computer Physics Communications*. 1982;27(3):213-27.
7. Mabire F, Audebert R, Quivoron C. Synthesis and solution properties of water soluble copolymers based on acrylamide and quaternary ammonium acrylic comonomer. *Polymer*. 1984;25(9):1317-22.
8. Wang J, Huang H, Huang X. Molecular weight and the Mark-Houwink relation for ultra-high molecular weight charged polyacrylamide determined using automatic batch mode multi-angle light scattering. *Journal of Applied Polymer Science*. 2016;133(31).
9. Proietti N, Amato ME, Masci G, Segre AL. Polyelectrolyte/surfactant interaction: an NMR characterization. *Macromolecules*. 2002;35(11):4365-72.
10. De Gennes PG. Dynamics of Entangled Polymer Solutions. I. The Rouse Model. *Macromolecules*. 1976;9(4):587-93.
11. Xu M, Xu M, Chen Q, Zhang S. Investigation on extremely dilute solution of PEO by PFG-NMR. *Colloid and Polymer Science*. 2009;288(1):85.
12. Colby RH. Structure and linear viscoelasticity of flexible polymer solutions: comparison of polyelectrolyte and neutral polymer solutions. *Rheologica Acta*. 2010;49(5):425-42.
13. Prabhu VM, Muthukumar M, Wignall GD, Melnichenko YB. Polyelectrolyte chain dimensions and concentration fluctuations near phase boundaries. *The Journal of Chemical Physics*. 2003;119(7):4085-98.
14. Bolto B, Gregory J. Organic polyelectrolytes in water treatment. *Water Research*. 2007;41(11):2301-24.
15. Caizán-Juanarena L, ter Heijne A, Weijma J, Yntema D, Suárez-Zuluaga DA, Buisman CJN. Screening for electrical conductivity in anaerobic granular sludge from full-scale wastewater treatment reactors. *Biochemical Engineering Journal*. 2020;159:107575.
16. Zhang X, Ye P, Wu Y. Enhanced technology for sewage sludge advanced dewatering from an engineering

practice perspective: A review. *Journal of Environmental Management*. 2022;321:115938.

17. Hyrycz M, Ochowiak M, Krupińska A, Włodarczak S, Matuszak M. A review of flocculants as an efficient method for increasing the efficiency of municipal sludge dewatering: Mechanisms, performances, influencing factors and perspectives. *Science of The Total Environment*. 2022;820:153328.

第3章 高分子量アクリルアミド系共重合体による汚泥の脱水効果

3.1. 緒言

水は、市民生活、産業活動において欠くことのできない貴重な天然資源であり、将来にわたって水の有効利用が必要である (1, 2)。市民生活および産業活動によって発生する排水は排水処理施設で浄化処理され、河川や海域などに放流される (3-5)。この浄化過程で生じる汚泥 (6)は、高分子凝集剤を添加し、脱水してケーキとした後、焼却して焼却灰として処分されるのが一般的である。この場合、焼却時の燃料費削減のため、ケーキの含水率を低減できる高性能な高分子凝集剤が求められている (7)。

高分子凝集剤としては、カチオン性 (8-11)、アニオン性 (8)、両性 (12)のアクリルアミド系共重合体が主に用いられているが、食品工場や化学工場、し尿処理場等で発生する余剰汚泥等を主体とした汚泥の脱水処理に用いられる汚泥脱水剤としては、一般的に、カチオン性高分子凝集剤が使用されている (13)。排水の生物処理で生じる余剰汚泥や消化汚泥、凝集沈殿処理で生じる凝沈汚泥などの有機性汚泥は溶液中で大部分が負に帯電しており、カチオン性アクリルアミド系共重合体は効果的に汚泥を荷電中和できるため、脱水性能に優れていると考えられている (14)。しかし、産業排水の種類により汚泥性状は異なり、近年のグローバル化により製造業は多品種製造へと変革し、汚泥も多様化していることから、カチオン度を高めたアクリルアミド系共重合体が必ずしも良好な脱水効果を示すとは限らず、汚泥に応じた凝集剤の選定が重要である (13, 15)。さらに、近年のポリリン酸の輸入量の増加など様々な要因 (16)により、排水の有機物比率が増加していることから汚泥が難脱水化しているため、分岐型の高分子凝集剤 (13, 15)や二種類以上の高分子凝集剤の混合品が開発されている (17, 18)。

Baeらは、AETACとAAmの共重合にMBAを添加して得たAETAC-co-AAmの脱水性能を評価した。その結果、MBAの添加量が中程度のコポリマーが良好な脱水性能を示すことを明らかにしている (15)。しかし、このコポリマーのキャラクタリゼーションが十分に行われていないため、凝集剤の分子構造が脱水性能に及ぼす影響は必ずしも明らかとはいえない。そこで本章では、脱水効果の要因解析を目的に、直鎖状のAETAC-co-AAmならびにMBAを添加して合成した

AETAC-co-AAm を用いて汚泥の脱水処理効果を検討した。得られた AETAC-co-AAm の NMR、SEC-MALS、固有粘度測定による脱水効果の要因解析は主に第 5 章で述べる。

3.2. 実験

3.2.1. 試薬

AETAC は MT アクアポリマー（株）から購入した。AAm、2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (V-50)、ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビトールエステルはシグマアルドリッチジャパン合同会社から購入した。イソパラフィン（東燃ゼネラル石油（株）（現 ENEOS（株））から購入した。MBA はキシダ化学（株）から購入した。

3.2.2. AETAC-co-AAm の合成 (13)

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を付した 300 mL 4 口セパラブルフラスコに、イソパラフィン 60.1 g、ソルビタンモノオレート 2.3 g、ポリオキシエチレンソルビトールエステル 8.0 g を添加し、攪拌混合し、油層混合物を調製した。次に、AETAC の 80 % 水溶液 80 g、AAm 15.7 g、分岐剤として MBA 0.0025 g、および純水 33.4 g の混合水溶液を前記油層混合物に添加して、ホモジナイザー攪拌により乳化させた。これを、攪拌下、50 °C に調整し、窒素ガスを 30 分間バブリングした。窒素ガス気流下、重合開始剤として V-50 の 4.5 % トルエン溶液 1 mL を加え、50 °C で 15 時間重合させ、W/O エマルション型ポリマーを得た。

3.2.3. 分析用粉末ポリマーの精製 (13)

3.2.2.にて得られた W/O エマルション型ポリマーをアセトンに加えてポリマーを析出させ、上澄みを除去した。再びアセトンを加えて上澄みを除去し、この操作を計 3 回繰り返して、ポリマーを精製した後、真空乾燥機にて、室温で 48 時間乾燥させて、粉末状のポリマーを得た。

3.2.4. ポリマー分析

1) NMR

3.2.3. で得られた粉末状のポリマーを 0.05 % の trimethylsilyl propanoic acid (TSP) を含む重水に溶解し、1 wt% 溶液として ^{13}C NMR を測定した。10 mm ϕ 試料管に液高を 40 mm に充填して測定した。装置は、日本電子 (株) 製 JNM-ECA500 (500 MHz) を使用した。 ^{13}C NMR 測定は、積算回数 20,000 回、25 °C で測定した。データ解析には日本電子 (株) 製 Delta v5.0.4 ソフトウェアを使用した。

2) SEC-MALS

溶離液に 1 M NaCl、検出器に多角散乱 (MALS) 検出器 (WYATT DAWN HELEOS-II)、カラムにはポリヒドロキシメタクリレート充填カラム (Shodex OHpak SB-806M HQ (排除限界分子量 : 2,000 万)、OHpak SB-807HQ (排除限界分子量 : 50,000 万)) を用い、試料濃度 0.2 %、流速 0.6 mL/min、温度 25 °C にて行った。なお、測定には 3.2.3. で得られた粉末状のポリマーを使用した。

3) 固有粘度 (13)

キャノンフェンスケ粘度計 (株式会社草野化学製 No. 75) 5 本をガラス器具用中性洗剤に 1 日以上浸漬後、水で十分洗浄し、乾燥させた。W/O エマルジョン型ポリマーを水で希釈し、ポリマー濃度 0.2 wt% の水溶液を調製した。調製したポリマー濃度 0.2 wt% の水溶液 50 mL に 2 mol/L 塩化ナトリウム水溶液 50 mL を加え、マグネティックスターラーにて 500 rpm で 20 分間攪拌し、ポリマー濃度 0.1 wt% の 1 mol/L 塩化ナトリウム水溶液を得た。これを 1 mol/L 塩化ナトリウム水溶液で希釈して、0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 wt% の 5 段階のポリマー濃度の試料溶液を調製した。なお、ポリマー未添加の 1 mol/L 塩化ナトリウム水溶液をブランク液とした。温度 25 °C に調整した恒温水槽内に、上記で乾燥させた粘度計 5 本を垂直に取り付けた。各粘度計にホールピペットにてブランク液 10 mL を入れた後、温度を一定にするために約 30 分間静置した。その後、スポイト栓を用いて液を吸い上げ、自然落下させて、標線を通過する時間をストップウォッチで 1/100 秒単位まで測定した。この測定を、各粘度計について 5 回繰り返し、平均値をブランク

値 (t_0) とした。調製した 5 段階のポリマー濃度のポリマー溶液試料各 10 mL を、ブランク液の測定を行った粘度計 5 本に入れ、温度を一定にするために約 30 分間静置した。その後、ブランク液の測定と同様の操作を 3 回繰り返して、濃度ごとの通過時間の平均値を測定値 (t) とした。ブランク値 t_0 、測定値 t 、及びポリマー溶液試料の濃度 [質量/体積%] ($=C$ [g/d L]) から、下記式 (I) 及び (II) に示す関係式より、相対粘度 η_{rel} 、比粘度 η_{SP} 及び還元粘度 η_{SP}/C [d L/g] を求めた。

$$\eta_{rel} = t / t_0 \quad (I)$$

$$\eta_{SP} = (t - t_0) / t_0 = \eta_{rel} - 1 \quad (II)$$

これらの値から、下記に示すハギンスの式に基づく固有粘度の求め方に従って、各ポリマーの固有粘度 $[\eta]$ を求めた。

$$\eta_{SP}/C = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (III)$$

上記式 (III) において、 k' はハギンス定数を示す。ハギンス定数 k' は、ポリマーの種類や溶媒の種類によって定まるが、縦軸を η_{SP}/C 、横軸を C としたグラフにプロットした際の傾きとして求めることができる。ポリマー濃度が異なる 5 種の試料溶液を調製し、各濃度のポリマー溶液試料の比粘度 η_{SP} を求め、縦軸を η_{SP}/C 、横軸を C としたグラフにプロットし、 C を 0 に外挿した切片の値として固有粘度 $[\eta]$ を求めた。

3.2.5. 汚泥の脱水試験 (13)

上記で合成した W/O エマルジョン型ポリマーを水で希釈し、ポリマー濃度 0.2 wt% の水溶液を調製した。化学工場で採取した汚泥 200 mL を 300 mL ビーカーに採取し、ポリマー濃度 0.2 wt% の水溶液を所定の添加濃度となるように添加し、ジャーテスターを用いて 180 rpm で 30 秒間攪拌して、凝集フロックを形成させ、処理汚泥を得た。得られた処理汚泥について、以下に示す各項目の評価を行った。以下の 1-4) の一連の評価をそれぞれ 3 回行った。

1) フロック径

ビーカー内の凝集フロックのうち、ビーカーの上から観察できる任意の約100個のフロック径をメジャーで目視にて測定し、平均サイズを求めた。フロック径は、汚泥脱水剤のフロック形成力の指標である。フロック径が大きいほど、粗大な凝集フロックが形成されたと評価することができ、汚泥脱水剤のフロック形成力が高いと言える。

2) 20秒ろ過量

200 mL メスシリンダー上に、ブフナーロート（内径 80 mm、孔径約 1 mm）を設置し、次いで、ブフナーロートのろ過面の上側に、直径 50 mm のポリ塩化ビニル製の筒を設置した。処理汚泥を筒内に一気に注ぎ、注ぎ始めてから 20 秒後までのろ液をメスシリンダーで採取し、メスシリンダーの目盛から読み取ったろ液の量を、20 秒ろ液量とした。20 秒ろ液量は、重力ろ過性の指標である。20 秒ろ液量が多いほど、重力ろ過性に優れた凝集フロックが形成されたと評価することができる。ただし、20 秒ろ過量が多くても、後述する浮遊物質（SS）リーク量が多ければ、汚泥処理が良好な状態で脱水処理されているとは言えず、汚泥脱水剤の汚泥脱水性能の評価においては、20 秒ろ過量および SS リーク量を併せて判断する必要がある。上記の条件は脱水機の運転条件を模擬して設定した。

3) SS リーク量

2) の 20 秒ろ過量を測定後、さらに、40 秒後に、前記メスシリンダーを別のメスシリンダーに替えて、処理汚泥を注ぎ始めてから 60 秒後以降にブフナーロートの孔を通過して採取された液の量を、メスシリンダーの目盛から読み取った。この読み取った液量を SS リーク量とした。SS リーク量とは、処理汚泥中で、粗大な凝集フロックが形成されていない、または、崩壊した微小なフロック等の SS の量の目安となる数値である。SS リーク量が少ないほど、強固で粗大な凝集フロックが形成されたと評価することができる。微細な SS はブフナーロートを通過するのに時間を要するため 60 秒以降の液の量を読み取ることで SS リーク量の目安とできる。上記の条件は脱水機の運転条件を模擬して設定した。

4) ケーキ含水率

3) で S S リーク量を測定後、ブフナーロート上に残った凝集フロックを、ポリ塩化ビニル製カラム（内径 30 mm、高さ 17.5 mm）に詰めた。前記カラムを外し、底面が約 30 mm の略円形の塊状の凝集フロックを、上面から 0.1 MPa で 60 秒間圧搾し、脱水ケーキを得た。前記脱水ケーキの質量、および、脱水ケーキを 105 °C で 15 時間乾燥させた後の脱水ケーキの質量を測定した。前記脱水ケーキの乾燥前と乾燥後の質量の差分を、脱水ケーキの含水量とみなした。乾燥前の前記脱水ケーキの質量に対する前記含水率の割合を、ケーキ含水率（質量%）として求めた。脱水ケーキの廃棄処理等における取り扱い性等の観点から、ケーキ含水率は低い方が好ましい。

3.3. 結果

3.3.1. AETAC-co-AAm の合成結果

合成した W/O エマルジョン型ポリマーの NMR、SEC-MALS、固有粘度の測定結果を表 3-1、MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm (sample 2) の ¹³C NMR スペクトルを図 3-1 に示す。NMR スペクトルからは化学シフト (δ)、積分値などの情報が得られる (19)。NMR では、最も高磁場方向に出現する化学シフトの基準物質の信号を 0 ppm とし（本研究では TSP を用いた）、原子核のまわりの電子状態によってスペクトルが低磁場方向にシフトすることから、化学シフトの値によって分子構造を予測することができる。AETAC-co-AAm については、Proietti らが二次元 NMR を併用することにより各官能基のピークを帰属している(11)。図 3-1 のピークおよび右上の構造式に記載の番号は、それぞれの官能基に対応するピークを表している。また、ピークの積分値（面積値）はプロトン数に正比例するため、モノマー組成比を決定することができる。

表 3-1 AETAC-co-AAm の分析結果

sample	AAm (mol%)		MBA (mmol%)	M_w^c / 10^6	R_g^c (nm)	$[\eta]^d$ (dL/g)
	Feed ^a	¹³ C NMR ^b	Feed ^a			
1	40	38.5	0	1.90	86	7.5
2	40	41.2	1	1.49	79	5.8
3	40	40.4	3	1.76	48	2.8

^a V-50 濃度 0.03 mol%対モノマー、モノマー濃度 11.2 mol/L

^b ¹³C NMR によって決定 (D₂O、25 °C)

AAm (mol%) = 100*(AAm (C=O)のピーク積分値/(AETAC (C=O)のピーク積分値+AAm (C=O)のピーク積分値))

^c SEC-MALS によって決定 (1 M NaCl、25 °C)

^d 1 M NaCl、25 °C

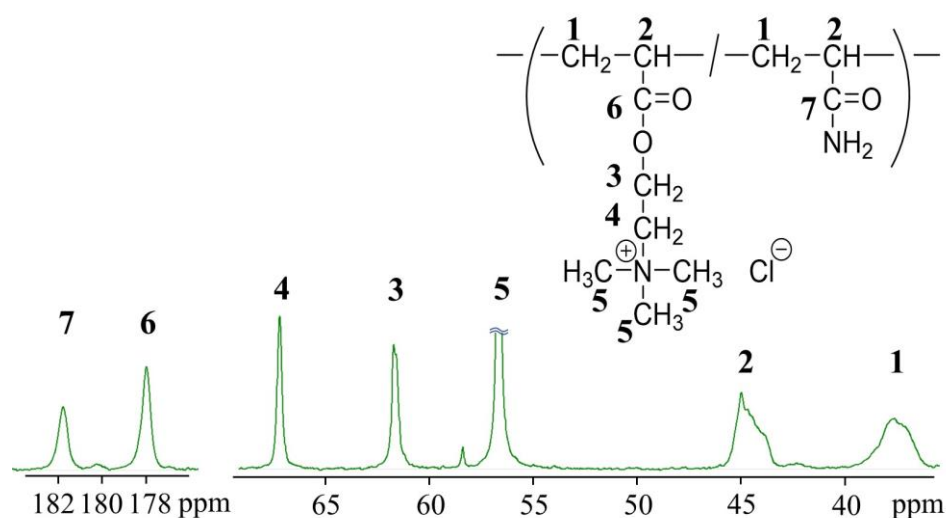


図 3-1 MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm (sample 2) の ¹³C NMR スペクトル
(D₂O、25 °C、500 MHz)

図 3-1 より、AETAC 主鎖および AAm 主鎖のメチレン基の共鳴線が 36-40 ppm、メチン基の共鳴線が 43-46 ppm に観測された。また、AETAC 側鎖の三つのメチル基に由来する共鳴線が 56.7 ppm、メチレン基の共鳴線が 61.6 ppm および 67.3 ppm に観測された。表 3-1 より、¹³C NMR により算出した AETAC と AAm のモル比率は、おおよそ AETAC/AAm=60/40 (mol%) であることを確認できた。また、1 M NaCl 溶液中において SEC-MALS により測定した M_w を表 1 に示す。Sample 1、2、3 の SEC-MALS により算出した M_w はそれぞれ、190 万、149 万、176 万であった。一方、

溶液中の高分子鎖の広がりとなる固有粘度 $[\eta]$ (20)の値はそれぞれ、7.5、5.8、2.8 (dL/g) となり、MBA 添加量が多いほど $[\eta]$ の値は小さくなった。溶液中の高分子鎖の広がり分岐が多いほど小さくなることが知られており(21)、分岐型 AETAC-co-AAm は、直鎖状 AETAC-co-AAm と重量平均分子量が同等であっても水溶液中における分子鎖の広がりが小さいことが確認された。

3.3.2. 脱水試験の結果

化学工場の汚泥を用いた際の脱水試験結果 (N=3) を表 3-2 に示す。まず初めに、凝集フロックの形成性能に着目する。表 3-2 に示す通り、直鎖状 AETAC-co-AAm (sample 1) では汚泥を凝集させることはできなかったが、MBA 組成 1 mmol% および 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm (sample 2、3) では凝集フロックを形成できることが分かった。つまり、直鎖状 AETAC-co-AAm よりも分岐型 AETAC-co-AAm のほうが汚泥のフロック形成力に優れていると言える。また、分岐型 AETAC-co-AAm を比較すると、MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm の場合、360 mg/L 添加すると 6.5 mm の凝集フロックを形成したが、MBA 組成 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm の場合、360 mg/L の添加では凝集フロックを形成しなかった。さらに、MBA 組成 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm の場合、400 mg/L 添加しても、フロック径は 2.3 mm と小さく、SS リーク量も 79.7 mL と sample 2 と比較して非常に多くなった。400 mg/L における MBA 組成 1 mmol% および 3 mmol% のフロック径、20 秒ろ過量、SS リーク量の P 値はそれぞれ 0.010、0.033、0.002 であり優位差が認められた。MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm が最も汚泥のフロック形成力に優れていることが分かった。

一方、ケーキ含水率に関しては、MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm を 360 mg/L 添加した場合に 76.4% となり最も含水率が低下した。MBA 組成 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm を 400 mg/L 添加した場合は 76.6% であるが両者の P 値は 0.015 であり有意差が認められた。また、400 mg/L の添加量で比較すると、MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm の場合で 77.3%、MBA 組成 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm の場合で 76.6% となった。両者の P 値は

0.011 と優位差があり、MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm よりも MBA 濃度がより高い MBA 組成 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm のほうが含水率が低くなることが分かった。しかしながら、上述の通り、MBA 組成 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm では 20 秒ろ過量が少なく、SS リーク量が多いため、良好な脱水処理ができていないと言えない。

表 3-2 化学工場における脱水試験結果 (N=3)

Sample	MBA (mmol%)	ポリマー添加量 (mg/L)	フロック径 (mm)		20秒ろ過量 (mL)		SSリーク量 (mL)		ケーキ含水率 (%)	
			平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差	平均	標準偏差
1	0	360 460	フロック形成せず							
2	1	360	6.5	0.41	126	1.6	5.7	2.87	76.4	0.05
		400	6.7	0.47	152	2.8	0.7	0.47	77.3	0.12
3	3	360	フロック形成せず							
		400	2.3	0.24	124	4.9	79.7	4.50	76.6	0.05

3.4. まとめ

本章の主な結論は、以下の通りである。

- 1) 食品工場の汚泥に対しては、MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm が最も凝集フロックの形成力に優れ、かつ、低いケーキ含水率を示した。
- 2) SEC-MALS ならびに固有粘度の測定により、分岐型 AETAC-co-AAm は、直鎖状 AETAC-co-AAm と重量平均分子量が同等であっても水溶液中における分子鎖の広がりが小さいことが確認された。

3.5. 参考文献

1. Ang WL, Mohammad AW. State of the art and sustainability of natural coagulants in water and wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*. 2020;262:121267.
2. Abbasi Moud A. Polymer based flocculants: Review of water purification applications. *Journal of Water Process Engineering*. 2022;48:102938.
3. Moudgil BM, Somasundaran P. Effect of interactions between sulfonated polyacrylamide and sodium dodecylsulfonate-dodecylamine hydrochloride on adsorption. *Colloids and Surfaces*. 1985;13:87-101.
4. Somasundaran P, Cleverdon J. A study of polymer/surfactant interaction at the mineral/solution interface.

Colloids and Surfaces. 1985;13:73-85.

5. Svarovsky L. 1 - Introduction to solid-liquid separation. In: Svarovsky L, editor. Solid-liquid separation (Fourth edition). Oxford: Butterworth-Heinemann; 2001. p. 1-29.

6. 岩井重久. 下・廃水汚泥の処理 1968.

7. 佐々木英則、飯田一博, カチオン高分子凝集剤、特許公報、特願 2012-168356.

8. Khodakarami M, Bagheri M. Recent advances in synthesis and application of polymer nanocomposites for water and wastewater treatment. *Journal of Cleaner Production*. 2021;296:126404.

9. Antunes E, Garcia FAP, Ferreira P, Blanco A, Negro C, Rasteiro MG. Use of new branched cationic polyacrylamides to improve retention and drainage in papermaking. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 2008;47(23):9370-5.

10. Mabire F, Audebert R, Quivoron C. Synthesis and solution properties of water soluble copolymers based on acrylamide and quaternary ammonium acrylic comonomer. *Polymer*. 1984;25(9):1317-22.

11. Proietti N, Amato ME, Masci G, Segre AL. Polyelectrolyte/surfactant interaction: an NMR characterization. *Macromolecules*. 2002;35(11):4365-72.

12. Watanabe Y, Kubo K, Sato S. Application of amphoteric polyelectrolytes for sludge dewatering. *Langmuir*. 1999;15(12):4157-64.

13. 坂元絢子、佐藤茂、渡邊一也, 汚泥脱水剤及び汚泥脱水方法、特許公報、特許第 6819718 号.

14. Van Haver L, Nayar S. Polyelectrolyte flocculants in harvesting microalgal biomass for food and feed applications. *Algal Research*. 2017;24:167-80.

15. Bae Y-H, Lee S-S. A single flocculant/dual flocculation system for dewatering using a branched self-inversing emulsion flocculant. *Environmental Engineering Research*. 2006;11(4):208-16.

16. 大竹久夫, 汚泥及び有機性廃水の処理方法並びに有機性廃水の処理装置、特許公報、特許第 4527889 号.

17. Zinatizadeh AA, Ibrahim S, Aghamohammadi N, Mohamed AR, Zangeneh H, Mohammadi P. Polyacrylamide-induced coagulation process removing suspended solids from palm oil mill effluent. *Separation Science and Technology*. 2017;52(3):520-7.

18. Bhatia S, Othman Z, Ahmad AL. Pretreatment of palm oil mill effluent (POME) using *Moringa oleifera* seeds as natural coagulant. *Journal of Hazardous Materials*. 2007;145(1):120-6.

19. 荻野賢司. 若手研究者のための有機・高分子測定ラボガイド. 野瀬卓平、堀江一之、金谷利治, 講談社サイエンティフィク; 2006. 99 p.

20. 河合 徹. 固有粘度の解析法. *高分子*. 1962;11(3):220-5,07.

21. 志賀周二郎, 喜多晋一郎. 高分子の分岐構造. *高分子*. 1981;30(7):540-5.

第4章 高分子量アクリルアミド系共重合体によるパルプスラリーの凝集効果

4.1. 緒言

第1章で述べた通り、高分子凝集剤による排水処理において、紙パルプ産業における高分子凝集剤の出荷量は下水・し尿に次ぐ第二位であり、排水処理後の水が再び製造プロセスで使用されるため、高分子凝集剤による水処理が生産性や製品の質を左右する要となっている(1)。

紙の製造工程において、紙料を水に分散させ希釈したのちワイヤー(網)に載せて水を落とす抄紙工程がある。この抄紙工程では、微細なパルプ繊維や填料をパルプに定着させ生産性を高めることが求められており、原料の排水への流出を抑えることで環境負荷を低減することが必要である。この工程においてもアクリルアミド系共重合体の高分子凝集剤が使用されている(2,3)。しかしながら、近年、中国などの紙生産量の増加により世界的に原料パルプ価格が高騰し環境保護意識の高まりもあって古紙再生の利用率も上昇傾向にある(4)。古紙の配合率が上昇すると、排水循環系中にアニオントラッシュと呼ばれるアニオン性溶存およびコロイド状物質が増加し、抄紙系内の断紙・欠点発生の原因となり、連操期間の短縮、生産性の低下を招いている(2)。また、アニオントラッシュによりカチオン性の高分子凝集剤は消耗されてしまうため、抄紙工程におけるアニオントラッシュの対策が重視されている(2)。

陳によると、パルプスラリーを対象にポリカチオンによる凝集効果が評価されポリカチオン適用のメリット(繊維への定着、無機凝集剤の代替、脱水性の向上、歩留の向上など)が報告されている(2)。しかしながら、ポリカチオンの構造が提示されておらず、凝集効果とポリマー物性/構造との関係は明確になっていない。そこで、本章では、一般的に使用されているカチオン性高分子凝集剤である AETAC-co-AAm を用いてパルプスラリーを対象に凝集効果を評価し、モノマー組成、分子量、分岐剤濃度の影響を検証した。

4.2. 実験

4.2.1. 試薬

AETAC は MT アクアポリマー（株）から購入した。AAm、2,2'-azobis(2-amidinopropane) dihydrochloride (V-50)、ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビトールエステルはシグマアルドリッチジャパン合同会社から購入した。イソパラフィン（東燃ゼネラル石油（株）（現 ENEOS（株））から購入した。MBA はキシダ化学（株）から購入した。

4.2.2. AETAC-co-AAm の合成

1) 直鎖状 AETAC-co-AAm

V-50 を開始剤に用い、濃度を 0.01~1.06 mol% 対モノマーで変化させて、40 °C で 15 時間重合を行い、polyacrylamide (sample A) と組成と分子量の異なる AETAC-co-AAm (sample C, D, E, F, G) を合成した。急冷により反応を停止させた後、ポリマー試料をアセトン中で繰り返し析出させ精製した。Polyacrylamide と AETAC-co-AAm の粉末試料は室温中での真空乾燥により得られた。

2) 分岐型 AETAC-co-AAm (5)

攪拌機、冷却管、窒素導入管及び温度計を付した 300 mL 4 口セパラブルフラスコに、イソパラフィン 60.1 g、ソルビタンモノオレート 2.3 g、ポリオキシエチレンソルビトールエステル 8.0 g を添加し、攪拌混合し、油層混合物を調製した。次に、AETAC の 80 % 水溶液 80 g、AAm 15.7 g、分岐剤として MBA 0-0.0025 g、および純水 33.4 g の混合水溶液を前記油層混合物に添加して、ホモジナイザー攪拌により乳化させた。これを、攪拌下、50 °C に調整し、窒素ガスを 30 分間バブリングした。窒素ガス気流下、重合開始剤として V-50 の 4.5 % トルエン溶液 1 mL を加え、50 °C で 15 時間重合させ、W/O エマルション型ポリマーを得た。

得られた W/O エマルション型ポリマーをアセトンに加えてポリマーを析出させ、上澄みを除去した。再びアセトンを加えて上澄みを除去し、この操作を計 3 回繰り返して、ポリマーを精製した後、真空乾燥機にて、室温で 48 時間乾燥させて、粉末状のポリマーを得た。

4.2.3. ポリマー分析

1) NMR

4.2.2. で得られた粉末状のポリマーを 0.05 % の trimethylsilyl propanoic acid (TSP) を含む重水に溶解し 1 wt% 溶液に溶解し ^{13}C NMR を測定した。10 mm ϕ 試料管に液高を 40 mm に充填して測定した。装置は、日本電子 (株) 製 JNM-ECA500 (500 MHz) を使用した。 ^{13}C NMR 測定は、積算回数 20,000 回、25 °C で測定した。データ解析には日本電子 (株) 製 Delta v5.0.4 ソフトウェアを使用した。

2) SEC-MALS

溶離液に 1 M NaCl、検出器に多角散乱 (MALS) 検出器 (WYATT DAWN HELEOS-II)、カラムにはポリヒドロキシメタクリレート充填カラム (Shodex OHpak SB-806M HQ (排除限界分子量 : 2,000 万)、OHpak SB-807HQ (排除限界分子量 : 50,000 万)) を用い、試料濃度 0.2 %、流速 0.6 mL/min、温度 25 °C にて行った。なお、測定には 4.2.2. で得られた粉末状のポリマーを使用した。

3) 固有粘度 (5)

キャノンフェンスケ粘度計 (株式会社草野化学製 No. 75) 5 本をガラス器具用中性洗剤に 1 日以上浸漬後、水で十分洗浄し、乾燥させた。W/O エマルジョン型ポリマーを水で希釈し、ポリマー濃度 0.2 wt% の水溶液を調製した。調製したポリマー濃度 0.2 wt% の水溶液 50 mL に 2 mol/L 塩化ナトリウム水溶液 50 mL を加え、マグネティックスターラーにて 500 rpm で 20 分間攪拌し、ポリマー濃度 0.1 wt% の 1 mol/L 塩化ナトリウム水溶液を得た。これを 1 mol/L 塩化ナトリウム水溶液で希釈して、0.02、0.04、0.06、0.08、0.1 wt% の 5 段階のポリマー濃度の試料溶液を調製した。なお、ポリマー未添加の 1 mol/L 塩化ナトリウム水溶液をブランク液とした。温度 25 °C に調整した恒温水槽内に、上記で乾燥させた粘度計 5 本を垂直に取り付けた。各粘度計にホールピペットにてブランク液 10 mL を入れた後、温度を一定にするために約 30 分間静置した。その後、スポイト栓を用いて液を吸い上げ、自然落下させて、標線を通過する時間をストップウォッチで 1/100 秒単位まで測定した。この測定を、各粘度計について 5 回繰り返し、平均値をブランク

値 (t_0) とした。調製した 5 段階のポリマー濃度のポリマー溶液試料各 10 mL を、ブランク液の測定を行った粘度計 5 本に入れ、温度を一定にするために約 30 分間静置した。その後、ブランク液の測定と同様の操作を 3 回繰り返して、濃度ごとの通過時間の平均値を測定値 (t) とした。ブランク値 t_0 、測定値 t 、及びポリマー溶液試料の濃度 [質量/体積%] ($=C$ [g/d L]) から、下記式 (I) 及び (II) に示す関係式より、相対粘度 η_{rel} 、比粘度 η_{SP} 及び還元粘度 η_{SP}/C [d L/g] を求めた。

$$\eta_{rel} = t / t_0 \quad (I)$$

$$\eta_{SP} = (t - t_0) / t_0 = \eta_{rel} - 1 \quad (II)$$

これらの値から、下記に示すハギンスの式に基づく固有粘度の求め方に従って、各ポリマーの固有粘度 $[\eta]$ を求めた。

$$\eta_{SP}/C = [\eta] + k'[\eta]^2 C \quad (III)$$

上記式 (III) において、 k' はハギンス定数を示す。ハギンス定数 k' は、ポリマーの種類や溶媒の種類によって定まるが、縦軸を η_{SP}/C 、横軸を C としたグラフにプロットした際の傾きとして求めることができる。ポリマー濃度が異なる 5 種の試料溶液を調製し、各濃度のポリマー溶液試料の比粘度 η_{SP} を求め、縦軸を η_{SP}/C 、横軸を C としたグラフにプロットし、 C を 0 に外挿した切片の値として固有粘度 $[\eta]$ を求めた。

4.2.4. パルプスラリーの凝集試験

底に 80 メッシュワイヤーを設置した直径 60 mm の筒状試験機を用いた (2)。固形分濃度が 1% の段ボールパルプスラリー 180 mL に対してポリマー溶液を所定濃度となるように添加した後、パルプスラリーを筒状試験機に投入した。この際、パルプスラリーがメッシュワイヤーを通過し、パルプと水に分離される (図 4-1)。パルプスラリーを投入して 10 秒後のろ水量とろ水の濁度を測定した。ろ水量はメスシリンダーを用いて測定した。

ろ水量とはパルプの凝集性 (水抜けの良さ) を示し、濁度は微細なパルプ繊維 (おおよそ 100

μm 以下) やアニオントラッシュ (おおよそ 10 μm 以下) のパルプへの定着度を示す指標である。パルプスラリー中には抄紙系内の断紙・欠点発生の原因となり、連操期間の短縮、生産性の低下を招くアニオントラッシュ (アニオン性溶存およびコロイド状物質) が含まれている。通常、アニオントラッシュ表面は負に帯電しておりカチオン性ポリマーを消耗させ凝集効果を低下させてしまう (2)。

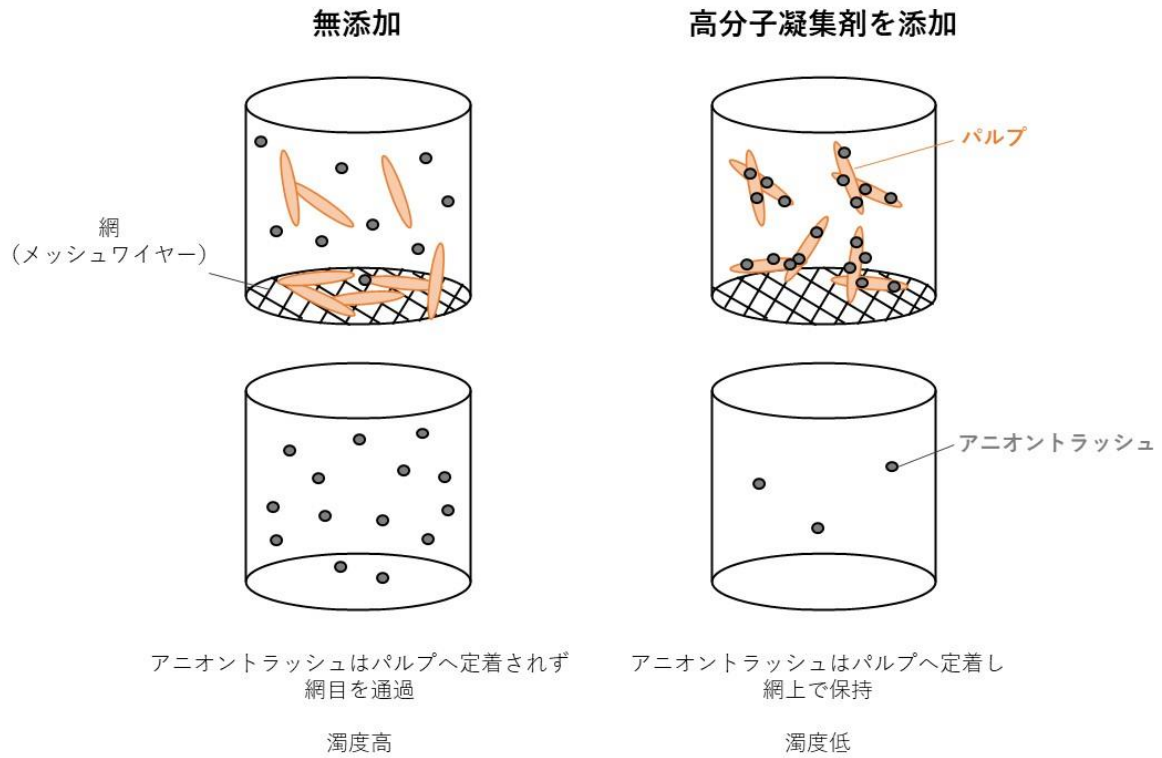


図 4-1 凝集試験の模式図 (パルプとアニオントラッシュ)

4.3. 結果と考察

4.3.1. AETAC-co-AAm の合成結果

合成した直鎖状の polyacrylamide、AETAC-co-AAm ならびに分岐型 AETAC-co-AAm の NMR、SEC-MALS、固有粘度の測定結果を表 4-1 に示す。AETAC と AAm のモル比率は、3.3.1. と同様に ^{13}C NMR により算出した。表 4-1 より、組成、 M_w ならびに固有粘度が異なる直鎖状の polyacrylamide、AETAC-co-AAm ならびに分岐型 AETAC-co-AAm を合成できた。

表 4-1 AETAC-co-AAm の分析結果

sample	AAm (mol%)		MBA (mmol%)	分子量	固有粘度
	Feed ^{a)}	^{13}C NMR ^{b)}	組成 ^{a)}	$M_w^c) / 10^6$	$[\eta]^d)$ (dl/g)
A	100	100	0	1.3	5.4
C	40	40.1	0	1.9	7.5
E	40	39.2	0	2.6	8.9
F	40	39.6	0	3.5	10.4
G	20	20.4	0	1.5	5.0
D	20	19.5	0	3.9	10.1
1	40	38.5	0	1.9	7.5
2	40	41.2	1	1.5	5.8
3	40	40.4	3	1.8	2.8

^a V-50 濃度 0.01-1.06 mol% 対モノマー

^b ^{13}C NMR によって決定 (D_2O , 25 °C)

AAm (mol%) = $100 \times (\text{AAm (C=O) のピーク積分値} / (\text{AETAC (C=O) のピーク積分値} + \text{AAm (C=O) のピーク積分値}))$

^c SEC-MALS によって決定 (1 M NaCl, 25 °C)

^d 1 M NaCl, 25 °C

4.3.2. パルプスラリーの凝集試験結果

1) 組成の影響

直鎖状の polyacrylamide ならびに直鎖状の AETAC-co-AAm (AETAC 組成 60 または 80 mmol%) を用いたろ水量と濁度の結果を図 4-2 に示す。直鎖状の polyacrylamide ならびに直鎖状の AETAC-co-AAm (AETAC 組成 60 または 80 mmol%) の M_w はそれぞれ 130 万、190 万、150 万である。図 4-2 より、直鎖状の polyacrylamide (sample A) については、ポリマー添加量 100 から 400 mg/L の範囲においてろ水量、濁度ともに同程度と変化はなく最も効果が悪かった。一方、直鎖状の AETAC-co-AAm (AETAC 組成 60 または 80 mmol%) (sample C, G) については、ポリマー添加量を増やすほどろ水量は増加し濁度は低くなった。AETAC 組成 60 mol% の直鎖状 AETAC-co-AAm が最もパルプスラリーの凝集効果ならびにアニオントラッシュのパルプへの定着効果が高いことが分かった。

直鎖状の polyacrylamide (sample A) については、ポリマー添加量を増やしてもろ水量は増加せず濁度も低減しなかった。つまり、直鎖状の polyacrylamide (sample A) はパルプスラリーの凝集ならびにアニオントラッシュのパルプへの定着に寄与していないと考えられる。パルプやアニオントラッシュは負に帯電しているが (2, 6)、polyacrylamide はノニオン性ポリマーである。そのため、ノニオン性ポリマーである polyacrylamide はパルプやアニオントラッシュに吸着しにくく、パルプやアニオントラッシュによる同電荷の反発作用により分散作用が働き凝集しにくくなるものと考えられる (6)。パルプスラリーの凝集性が悪い場合、パルプが網目を詰まらせてしまうためろ水量は少なくなる。また、アニオントラッシュはパルプに定着されずに網目を通過するため、ろ水の濁度は高くなる。一方、直鎖状の AETAC-co-AAm (AETAC 組成 60 または 80 mmol%) (sample C, G) については、AETAC 組成 60 mol% の直鎖状 AETAC-co-AAm が最もパルプスラリーの凝集効果ならびにアニオントラッシュのパルプへの定着効果が高かった。正に帯電しているカチオン性ポリマーである直鎖状の AETAC-co-AAm は、パルプの表面電荷を中和することによりパルプを凝集できたことでろ水量が多くなったと考えられる。また、負に帯電しているアニオントラッシュをパルプに定着しやすくなるため、ろ水の濁度を低減できたと考え

られる (図 4-1)。

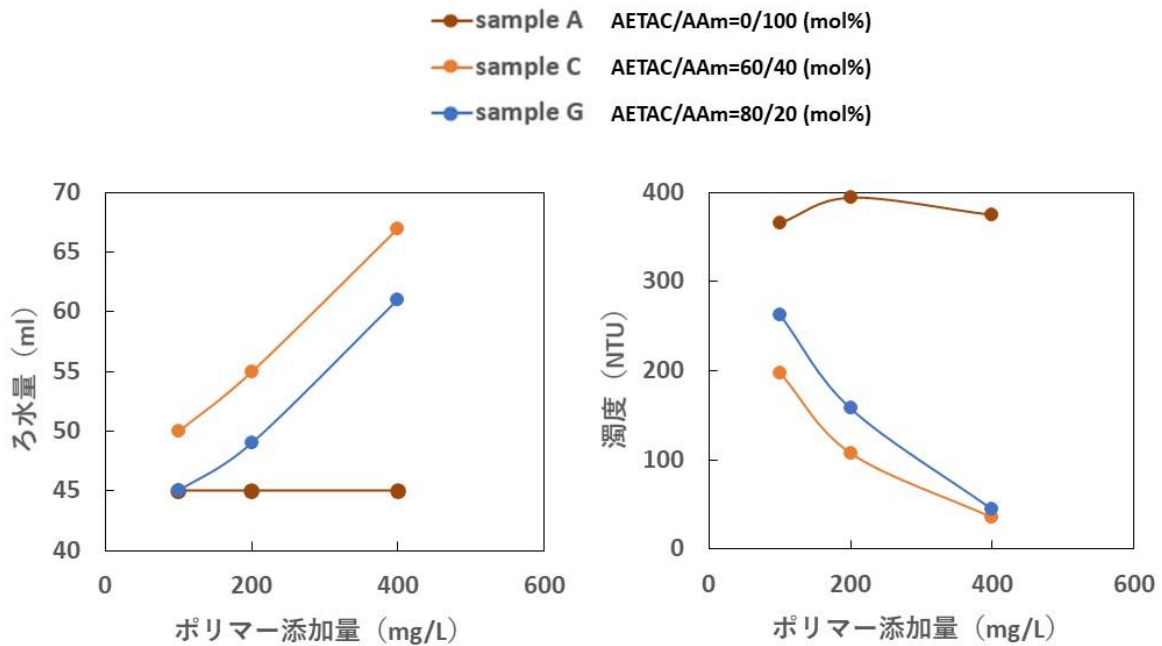


図 4-2 ろ水量と濁度 (組成の影響)

2) 分子量の影響

分子量の異なる M_w がそれぞれ 190 万、260 万、350 万である AETAC 組成 60 mol% の直鎖状 AETAC-co-AAm (sample C, E, F) のろ水量と濁度の結果を図 4-3 に示す。図 4-3 より、 M_w が 190 万、260 万、350 万である直鎖状 AETAC-co-AAm の場合、ろ水量ならびに濁度ともに同程度となり、パルプの凝集効果ならびにアニオントラッシュのパルプへの定着効果に対する分子量の影響は小さいことが分かった。

1) 組成の影響の結果も考慮すると、本研究で用いた直鎖状の polyacrylamide ならびに AETAC-co-AAm の場合は、パルプの凝集効果ならびにアニオントラッシュのパルプへの定着効果に対する効果は分子量よりも組成の影響の方が大きいことが分かった。

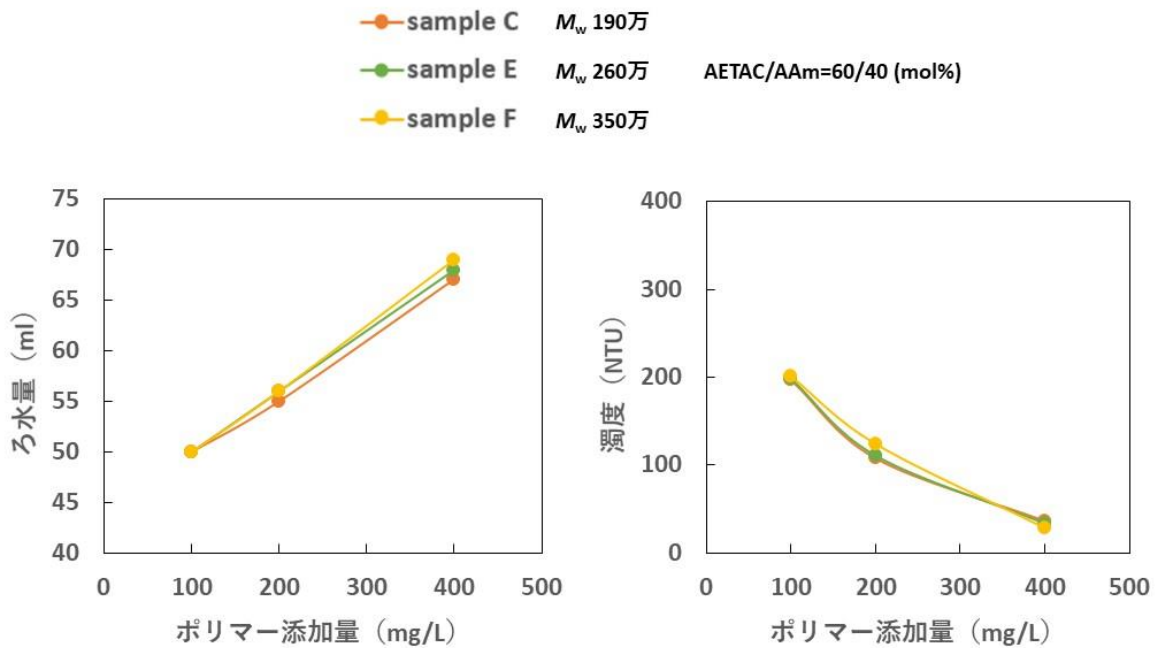


図 4-3 ろ水量と濁度 (分子量の影響)

3) 分岐剤濃度の影響

直鎖状の AETAC-co-AAm (sample 1) ならびに MBA 組成 1 mmol% および 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm (sample 2, 3) のろ水量と濁度の結果を図 4-4 に示す。ろ水量については、直鎖状の AETAC-co-AAm (sample 1) のろ水量が最も高く、分岐剤 MBA 濃度が少ないほどろ水量は多くなることが分かった。一方、濁度については、MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm (sample 2) が最もろ水の濁度を低減できることが分かった。

上記で述べた通り、パルプは負に帯電しているため正に帯電している AETAC-co-AAm により荷電中和され凝集する (6)。パルプスラリーの凝集効果については、過去から報告されている通り、直鎖状の AETAC-co-AAm によりパルプが荷電中和されたために凝集効果が高かったと考えられる。ろ水の濁度の結果を考慮すると、近年問題となっているアニオンラッシュの低減効果については、荷電中和だけでなく、分岐構造化が重要であることが明らかとなった。

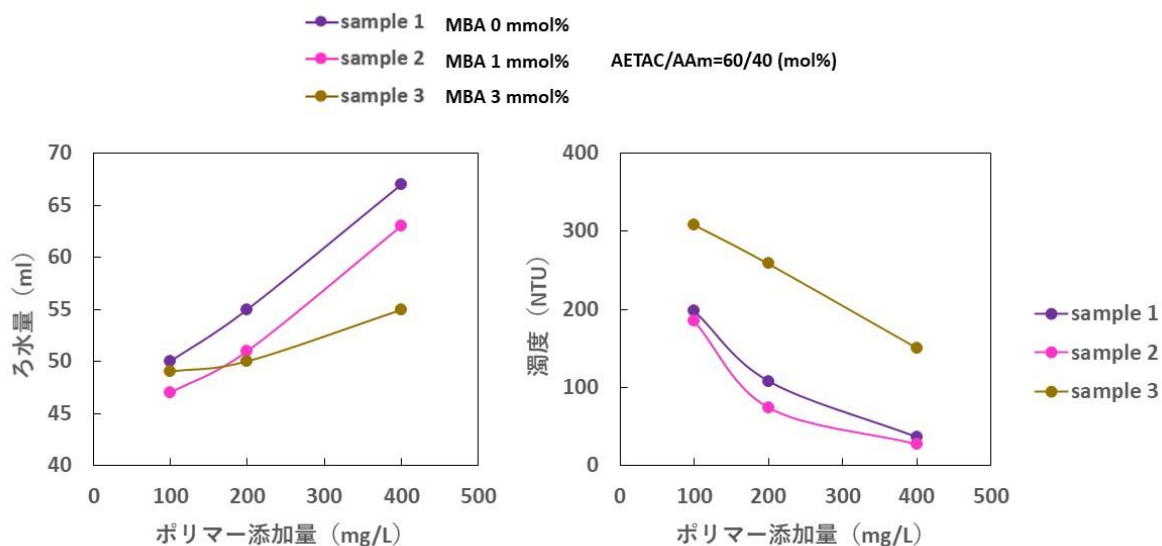


図 4-4 ろ水量と濁度 (分岐剤濃度の影響)

4.4. まとめ

合成した直鎖状の polyacrylamide、AETAC-co-AAm ならびに分岐型 AETAC-co-AAm を用いてパルプスラリーを対象に凝集効果を評価し、組成、分子量、分岐剤濃度の影響を検証した。パルプスラリーの凝集効果については、過去から報告されている通り、直鎖状の AETAC-co-AAm 凝集効果が高かった。一方、近年問題となっているアニオントラッシュの低減効果については、荷電中和だけでなく、分岐構造化が重要であることが明らかとなった。

4.5. 参考文献

1. イエラン・リンドホルム. 紙・パルプ産業におけるプロセス水の処理と再利用. 紙パ技協誌. 1996;50:137-42.
2. 陳嘉義. 抄紙工程におけるアニオントラッシュ対策. 紙パ技協誌. 2003;57:17-26.
3. Najafpour SSWTTLAZ. Treatment of pulp and paper mill wastewater by polyacrylamide (PAM) in polymer induced flocculation. Journal of Hazardous Materials. 2006;135:378-88.
4. 稲葉孝文. 新規製紙用歩留向上剤. 東亜合成グループ研究年報. 2008;11:52-5.
5. 坂元絢子、佐藤茂、渡邊一也. 汚泥脱水剤及び汚泥脱水方法、特許公報、特許第 6819718 号.
6. 古川吉治. 白水の加圧浮上処理における高分子電解質の適用性. 紙パ技協誌. 1973;27(8):384-93.

第5章 高分子量アクリルアミド系共重合体の構造及び排水処理効果に及ぼす影響

5.1. 緒言

第3章では、食品工場の汚泥を対象に、直鎖状 AETAC-*co*-AAm ならびに MBA を共重合させた分岐型 AETAC-*co*-AAm (MBA 組成 1 または 3 mmol%) を用いて汚泥の脱水処理効果を評価した。その結果、MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-*co*-AAm が最も凝集フロックの形成力に優れ、かつ、低いケーキ含水率を示すことが分かった。第4章では、紙・パルプ工場のパルプスラリーを対象に直鎖状 AETAC-*co*-AAm ならびに MBA を共重合させた分岐型 AETAC-*co*-AAm (MBA 組成 1 または 3 mmol%) の凝集効果を評価した。その結果、直鎖状 AETAC-*co*-AAm が優れた凝集効果を示し、分岐型 AETAC-*co*-AAm はアニオントラッシュのパルプへの高い定着度を示すことが分かった。

本章では、NMR、DOSY、SEC-MALS、固有粘度測定により得られた結果に基づき AETAC-*co*-AAm のキャラクタリゼーションを行い、汚泥の脱水効果ならびにパルプスラリーの凝集効果の要因解析を行った。

5.2. 実験

NMR、DOSY、SEC-MALS、固有粘度によるポリマー分析および汚泥の脱水試験ならびにパルプスラリーの凝集試験方法は、3.2. 実験および 4.2. 実験を参照のこと。

5.3. 結果と考察

5.3.1. ¹H NMR 測定による構造解析

直鎖状 AETAC-*co*-AAm ならびに MBA を共重合させた分岐型 AETAC-*co*-AAm (MBA 組成 1 または 3 mmol%) の ¹H NMR スペクトルを図 5-1 に示す。D₂O と DMSO-*d*₆ の等量混合溶媒を用い、分解能を向上させるため温度 89.9 °C にて測定を行った。図 5-1 のピークおよび右上の構造式に記載の番号は、それぞれの官能基に対応するピークを表している。図 5-1 に示す通り、AETAC 主鎖および AAm 主鎖の CH₂ 基 (1)、CH 基 (2) の共鳴線 (1.5-2.3 ppm)、AETAC 側鎖の (CH₃)₃N⁺ 基 (5)

の共鳴線 (3.2 ppm) および CH₂ 基 (3, 4) の共鳴線 (3.8 ppm、4.6 ppm) は、MBA 濃度が増えるほど広幅化してシグナル強度が減少することがわかる。MBA を共重合させた AETAC-co-AAm は分岐度が増すにつれて、主鎖近傍におけるセグメント運動性が低下し、スピン-スピン緩和時間 T_2 が減少したものと考えられる。

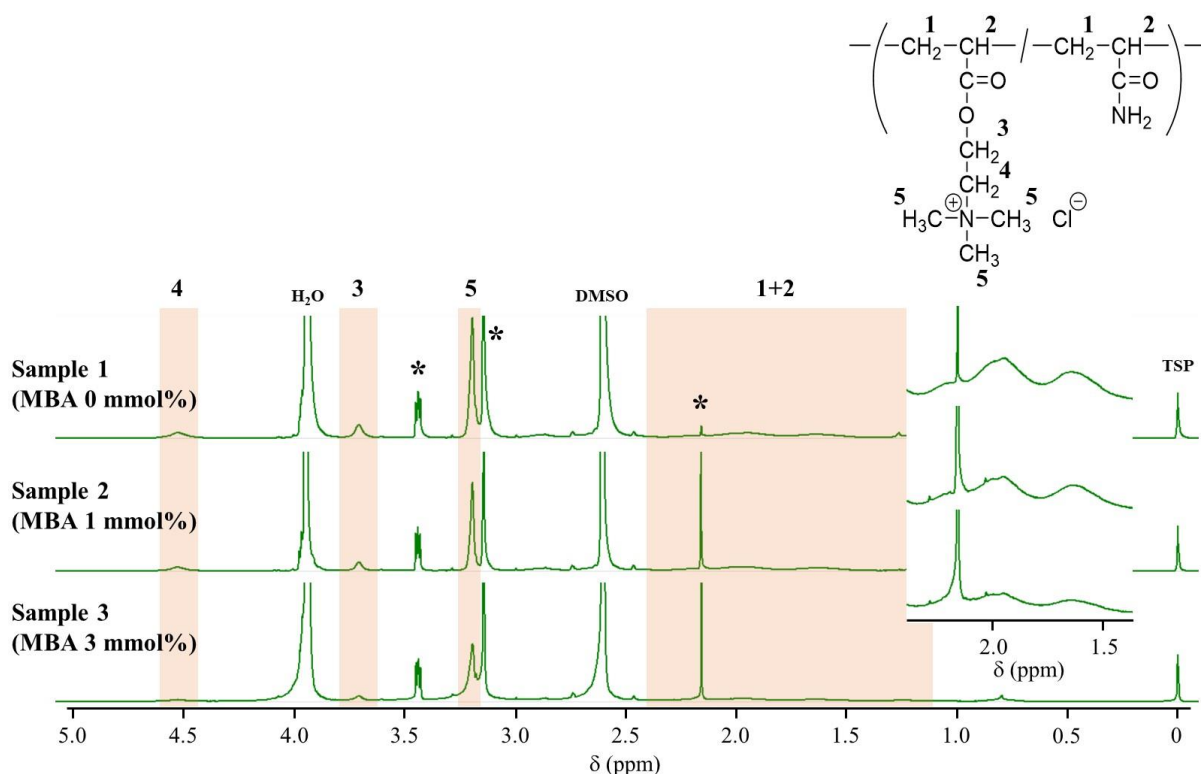


図 5-1 AETAC-co-AAm の ¹H NMR スペクトル (D₂O+DMSO-*d*₆, 89.9 °C, 500 MHz).

内標準物質 TSP のピーク高さに合わせて規格化

* 不純物 (イソパラフィン、ソルビタンモノオレート、ポリオキシエチレンソルビトールエステル) 由来のピーク

5.3.2. DOSY 測定による構造解析

直鎖状 AETAC-co-AAm ならびに MBA を共重合させた分岐型 AETAC-co-AAm (MBA 組成 3 mmol%) の DOSY 測定結果を図 5-2 に示す。直鎖状 AETAC-co-AAm の M_w は 190 万、分岐型 AETAC-co-AAm (MBA 組成 3 mmol%) の M_w は 180 万と同等にも関わらず、直鎖状 AETAC-co-AAm の $\log D_p$ はそれぞれ $-11.95 \text{ m}^2/\text{s}$ (重水)、 $-11.79 \text{ m}^2/\text{s}$ (0.1 M NaCl)、分岐型 AETAC-co-AAm (MBA 組成 3 mmol%) の $\log D_p$ はそれぞれ $-12.26 \text{ m}^2/\text{s}$ (重水)、 $-12.17 \text{ m}^2/\text{s}$ (0.1 M NaCl)

となり、直鎖状よりも分岐型のほうが拡散係数は小さかった。また、直鎖状 AETAC-*co*-AAm の場合、重水よりも 0.1 M NaCl のほうが拡散係数は大きくなったが、分岐型 AETAC-*co*-AAm (MBA 組成 3 mmol%) の場合、両者の拡散係数はほとんど同じであった。

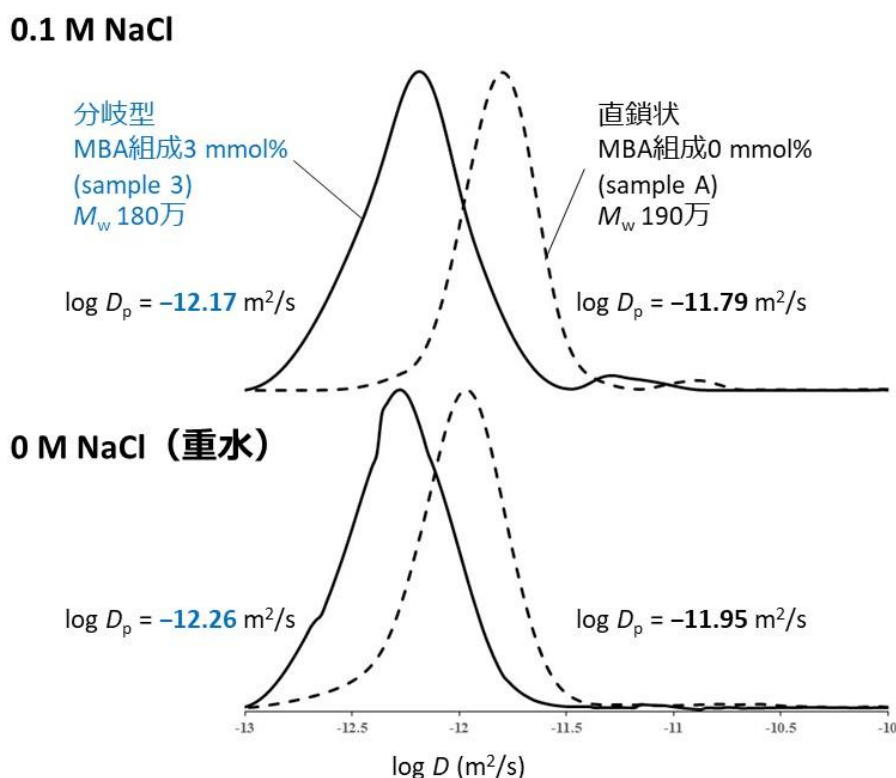


図 5-2 直鎖状 AETAC-*co*-AAm (sample A) および分岐型 AETAC-*co*-AAm (MBA 組成 3 mmol%) (sample 3) の DOSY 測定結果 (30 °C, 重水/0.1 M NaCl, 5 mmφ) .

ポリマー濃度 = 0.2 wt%, diff method = ste, pulse program = diffSteBp, number of linear G steps = 128, Δ = 11 ms (sample A), 12 ms (sample 3), δ = 3.8 ms (sample A), 5.4 ms (sample 3), G_{64} = 1,550 G/cm (sample A), G_{64} = 1,350 G/cm.

直鎖状 AETAC-*co*-AAm (sample A) の場合は、AETAC (カチオン) 基同士の距離が遠く静電反発が弱いため、高分子鎖の広がりが小さいと推定される。一方で、分岐型 AETAC-*co*-AAm (MBA 組成 3 mmol%) (sample 3) の場合は、AETAC (カチオン) 基同士の距離が近く静電反発が強いため、高分子鎖の広がりが大きいと推定される。そのため、直鎖状よりも分岐型 AETAC-*co*-AAm のほうが拡散係数は小さかったと推定される。また、塩濃度が高くなると、直鎖状 AETAC-*co*-AAm (sample A) は高分子鎖が縮みやすく拡散係数が大きくなるが、分岐型

AETAC-co-AAm (sample 3) は高分子鎖が縮みにくいいため、拡散係数がほとんど変化しなかったと考えられる (図 5-3)。

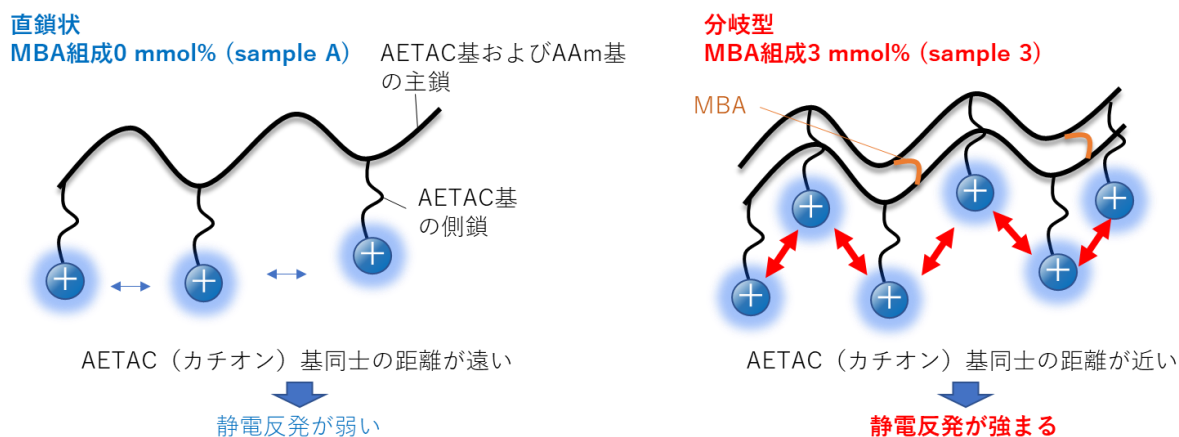


図 5-3 直鎖状 AETAC-co-AAm (sample A) および分岐型 AETAC-co-AAm (MBA 組成 3 mmol%) (sample 3) の分子構造のイメージ図.

直鎖状 AETAC-co-AAm (sample A) および分岐型 AETAC-co-AAm (MBA 組成 3 mmol%) (sample 3) の DOSY データから抽出した 1D NMR スペクトルを図 5-4 に示す。図 5-4 の下部に、AETAC 側鎖の $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ 基 (5) に対する CH_2 基 (3, 4) の共鳴線の積分値を示す。表 2-3 に示す通り、 $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ 基 (5) のスピン-スピン緩和時間 (T_2) は他の官能基と比べ長いいため、分子運動性低下による積分値の低下がない (もしくは非常に少ない) と仮定した。図 5-4 より、分岐型 AETAC-co-AAm (MBA 組成 3 mmol%) (sample 3) の CH_2 基 (3, 4) の共鳴線の積分値は、直鎖状 AETAC-co-AAm (sample A) のそれらよりも小さい傾向を示していることが分かる。つまり、分岐型では主鎖近傍の分子運動性が低下し、 CH_2 基 (3, 4) のスピン-スピン緩和時間 (T_2) が減少したことが要因であり、分岐型 AETAC-co-AAm (MBA 組成 3 mmol%) は直鎖状よりも剛直なポリマー鎖を有していることが定量的に証明されたと言える。

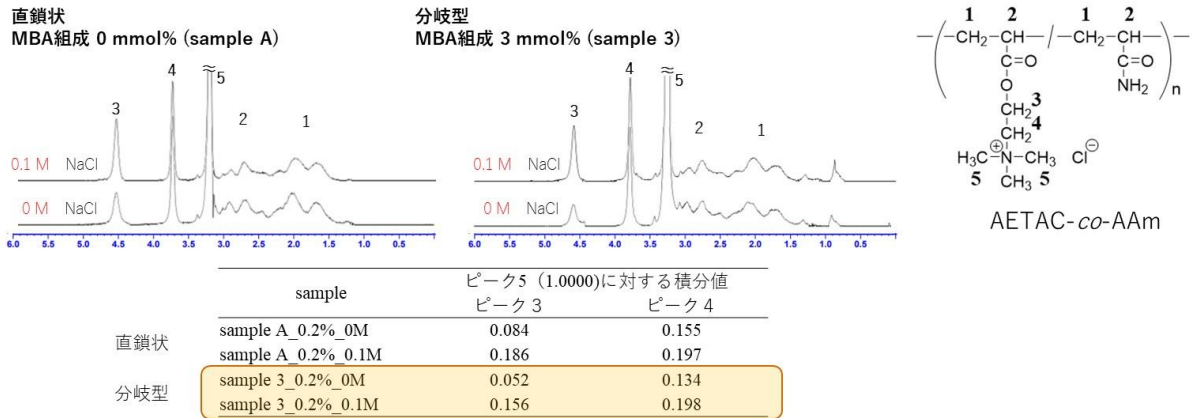


図 5-4 直鎖状 AETAC-co-AAm (sample A) および分岐型 AETAC-co-AAm (MBA 組成 3 mmol%) (sample 3) の DOSY データから抽出した 1D NMR スペクトル。

各種測定パラメーターは図 5-2 を参照。

5.3.3. AETAC-co-AAm による汚泥脱水機構

3.3. の脱水試験の結果より、直鎖状 AETAC-co-AAm よりも分岐型 AETAC-co-AAm の汚泥フロック形成力は優れ、MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm が最も汚泥フロック形成力およびケーキ含水率の低減力に優れることが分かった。また、5.3.2. の DOSY 測定による構造解析の結果より、分岐型 AETAC-co-AAm は直鎖状 AETAC-co-AAm よりも剛直なポリマー鎖を有していることが定量的に示された。

排水の生物処理で生じる余剰汚泥や消化汚泥、凝集沈殿処理で生じる凝沈汚泥などの有機性汚泥は、主に菌体、タンパク、多糖類などで構成されるため、汚泥の懸濁物質は負に帯電している (1)。そのため、汚泥の凝集フロックは AETAC-co-AAm のカチオン性官能基である AETAC によって荷電中和され生成されることが従来から知られている (1)。近年、分岐型 AETAC-co-AAm を用いると、強固かつ粗大なフロックを形成できることが明らかになってきている (2)。つまり、本食品工場の汚泥に対しては、過去に報告されている荷電中和だけでなく、分岐構造化が必要であり、直鎖状 AETAC-co-AAm では凝集フロックが形成されなかったと推定される。一方、MBA 組成 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm を 360 mg/L 添加した場合に凝集フロックが形成されなかった。汚泥の凝集フロックの形成には AETAC-co-AAm の分子量つまり高分子鎖の広

がりも重要な因子である (1)。表 3-1 より、分岐型 AETAC-co-AAm は、重量平均分子量が同等であっても水溶液中における分子鎖の広がり小さいことが示唆された。したがって、MBA 組成 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm は溶液中の分子鎖の広がりが小さく凝集フロックを形成しにくかったと推定される。

次に、ケーキ含水率の結果に着目する。MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm を 360 mg/L 添加した際に最も含水率が低下することが明らかになった。含水率の低い脱水ケーキを得るためには、汚泥の懸濁物質を十分に荷電中和することが重要となる (1)。加えて、分岐型 AETAC-co-AAm は、ケーキの含水率が低くなりやすいことが知られている (2, 3)。5.3.2. の DOSY 測定による構造解析の結果より、分岐型 AETAC-co-AAm は直鎖状 AETAC-co-AAm よりも剛直なポリマー鎖を有していることが定量的に示された。一般的な汚泥の電気伝導度は、0.1 M NaCl 水溶液の電気伝導度 (22 μ S/m) とほぼ同じである (15)。直鎖状 AETAC-co-AAm の場合は汚泥中でポリマー鎖が縮みやすいためフロック形成力が弱く、圧搾時にフロックが崩壊し含水率が下がりにくかったと推定される。一方、分岐型 AETAC-co-AAm の場合は汚泥中でもポリマー鎖が縮みにくいためフロック形成力が強く、圧搾時にフロックが崩壊しにくく含水率が下がりにくかったと推定される。

以上より、良好な汚泥脱水性能を得るためには、過去に報告されている荷電中和だけでなく、分岐構造化が重要であることが明らかになった。

5.3.4. AETAC-co-AAm によるパルプスラリー凝集機構

4.3.2. のパルプスラリーの凝集試験の結果より、紙パルプ工場のパルプスラリーに対しては、分岐型 AETAC-co-AAm よりも直鎖状 AETAC-co-AAm のほうがろ水量は多く、分岐型 AETAC-co-AAm は効率的な濁度低減効果を示した。つまり、パルプスラリーの凝集効果については、過去から報告されている通り、直鎖状の AETAC-co-AAm 凝集効果が高かった。一方、近年問題となっているアニオントラッシュの低減効果については、荷電中和だけでなく、分岐構造化が重要であることが明らかとなった。

パルプスラリーをろ過する際、パルプは網上に残り、一方、ろ水は網目を通過していくが、高分子凝集剤によりパルプを凝集させ大きなフロックを形成させることで、網での水抜けを良好にすることができる (4)。近年、古紙の配合率が上昇しているため、排水循環系中にアニオントラッシュと呼ばれるアニオン性溶存およびコロイド状物質が増加している (5, 6)。パルプの主成分はセルロースであり他にヘミセルロースを含んでおり (7)、セルロースのヒドロキシ基 (OH) およびヘミセルロースのカルボキシ基 (COOH) により水中ではその表面電荷は負に帯電しているものと考えられる (7)。そのため、パルプの凝集フロックも AETAC-co-AAm のカチオン性官能基である AETAC によって荷電中和され生成されることが従来から知られている (6)。Polyacrylamide (sample A) が全くろ水性が向上しなかったことも考慮すると、パルプスラリーの凝集効果に対しては、過去に報告されている荷電中和が重要であることが推定される。

次に、ろ水の濁度の結果に着目する。MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm を添加した際に最も濁度が低減することが明らかになった。パルプスラリーの凝集試験後のろ水の濁度測定は、紙パルプ工場の生産スピードを低下させる要因となるアニオントラッシュのパルプへの定着効果を評価する手法の一つである (8)。アニオントラッシュは通常負に帯電しているため、高分子凝集剤によりアニオントラッシュを十分に荷電中和することが重要である (5)。また、表 3-1 より、直鎖状 AETAC-co-AAm と比較して、分岐型 AETAC-co-AAm は重量平均分子量が同等であっても水溶液中における分子鎖の広がりが小さくなった。このことから、近年問題となっているアニオントラッシュの低減効果については、過去に報告されている荷電中和だけでなく、分岐構造化による高分子鎖の広がりが重要である可能性がある。一方、MBA 組成 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm の場合は、ろ水の濁度低減効果は低かった。MBA を共重合した分岐型 AETAC-co-AAm の MBA 濃度が高いほど、荷電中和に関与できる表面の AETAC 基が少なくなることが知られている (9)。MBA 組成 3 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm はアニオントラッシュを定着できる表面の AETAC 基が少ないため、ろ水の濁度低減効果は低かったと推定される。

5.4. まとめ

直鎖状 AETAC-co-AAm ならびに MBA を共重合させた分岐型 AETAC-co-AAm (MBA 組成 1 または 3 mmol%) を用いて、汚泥の脱水処理効果ならびにパルプスラリーの凝集効果を評価した。その結果、食品工場の汚泥に対しては、MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm が最も凝集フロックの形成力に優れ、かつ、低いケーキ含水率を示すことが分かった。紙・パルプ工場のパルプスラリーに対しては、直鎖状の AETAC-co-AAm が優れた凝集効果を示し、分岐型 AETAC-co-AAm はアニオントラッシュのパルプへの高い定着度を示すことが分かった。SEC-MALS ならびに固有粘度の測定により、分岐型 AETAC-co-AAm は、直鎖状 AETAC-co-AAm と重量平均分子量が同等であっても水溶液中における分子鎖の広がりが小さいことが確認された。また、5.3.2. の DOSY 測定による構造解析の結果より、分岐型 AETAC-co-AAm は直鎖状 AETAC-co-AAm よりも剛直なポリマー鎖を有していることが定量的に示された。良好な汚泥脱水性能ならびにアニオントラッシュ定着性能を得るためには、過去に報告されている荷電中和だけでなく、分岐構造化が重要であることが明らかになった。

5.5. 参考文献

1. 佐藤茂. 水処理. 水溶性高分子の最新動向 2015. p. 107-16.
2. Bae Y-H, Lee S-S. A single flocculant/dual flocculation system for dewatering using a branched self in versing emulsion flocculant. *Environmental Engineering Research*. 2006;11(4):208-16.
3. 坂元絢子、佐藤茂、渡邊一也, 汚泥脱水剤及び汚泥脱水方法、特許公報、特許第 6819718 号.
4. 駿河圭二、三枝隆、山本英男、和田敏, パルプシートの製造方法及びパルプスラリー用脱水向上剤、特許公報、特願 2019-218679.
5. 陳嘉義. 抄紙工程におけるアニオントラッシュ対策. *紙パ技協誌*. 2003;57:17-26.
6. 鈴木静夫. 高分子電解質による紙パルプ廃水の凝集沈殿処理. *衛生化学*. 1972;18(4):274-7.
7. 古川吉治. 白水の加圧浮上処理における高分子電解質の適用性. *紙パ技協誌*. 1973;27(8):384-93.
8. 駿河圭二、陳嘉義、三枝隆. アニオントラッシュ処理とろ水・歩留向上、一生産性向上システム一. *紙パ技協誌*. 2004;58(2):159-64.
9. 林田豪一, 凝集処理剤及びその使用方法、特許公報、特許第 4167969 号.

第6章 結論

DOSY を適用することにより、代表的な高分子凝集剤の一つである AETAC-co-AAm の溶液中の特性把握を行った。第2章では、1,800 G/cm まで印加できる高磁場勾配プローブを用いて、これまで報告事例のない高粘性の高分子電解質を対象とした DOSY 法による D の妥当性を検証した。CONTIN 法で得られた 2 次元スペクトルの投影曲線には 2 つのピークが見られ、拡散係数 (D) の各極大点 (D_p) は DLS-CONTIN 法による D_p と比較的よく一致した。第3章では、食品工場の汚泥を対象に、直鎖状 AETAC-co-AAm ならびに MBA を共重合させた分岐型 AETAC-co-AAm (MBA 組成 1 または 3 mmol%) の脱水効果を評価した。食品工場の汚泥に対しては、MBA 組成 1 mmol% の分岐型 AETAC-co-AAm が最も凝集フロックの形成力に優れ、かつ、低いケーキ含水率を示すことが分かった。第4章では、紙パルプ向けのパルプスラリーを対象に、直鎖状 AETAC-co-AAm ならびに分岐型 AETAC-co-AAm (MBA 組成 1 または 3 mmol%) の凝集効果を検証した。紙・パルプ工場のパルプスラリーに対しては、直鎖状の AETAC-co-AAm が優れた凝集効果を示し、分岐型 AETAC-co-AAm はアニオントラッシュのパルプへの高い定着度を示すことが分かった。第5章では、DOSY、NMR、SEC-MALS、固有粘度測定により得られた結果に基づき AETAC-co-AAm のキャラクタリゼーションを行い、汚泥の脱水効果ならびにパルプスラリーの凝集効果の要因解析を行った。SEC-MALS ならびに固有粘度の測定により、分岐型 AETAC-co-AAm は、直鎖状 AETAC-co-AAm と重量平均分子量が同等であっても水溶液中における分子鎖の広がりが小さいことが確認された。また、分岐型 AETAC-co-AAm の DOSY から抽出した 1D NMR のピーク積分値が減少し、主鎖近傍におけるセグメント運動性の低下が見られたことから、分岐型 AETAC-co-AAm は剛直なポリマー鎖を有することが定量的に示された。良好な汚泥脱水性能ならびにアニオントラッシュ定着性能を得るためには、過去に報告されている荷電中和だけでなく、分岐構造化が重要であることが明らかになった。以上のように本学位論文では、分子量が 100 万を超える高分子電解質の AETAC-co-AAm の場合であっても、DOSY-CONTIN 法が有効な手法であることが示された。高分子凝集剤による排水処理メカニズムを解明するために多くの研究が行われてきたが、高分子の構造に焦点を当てた研究はほとんどない。この DOSY-

CONTIN 法を適用することで、今後、排水中の高分子凝集剤の構造と移動性に関する情報が得られると期待される。

本論文に関わる発表論文

主論文

1) ¹H DOSY Analysis of High-Molecular-Weight Acrylamide-Based Copolymer Electrolytes Using an Inverse-Geometry Diffusion Probe

Kazuya Watanabe, Hiroyuki Matsushita, Kyosuke Takamatsu, Koichi Ute

Polymer Journal (2023, published online).

2) 分岐型アクリルアミド系共重合体の構造および汚泥脱水性に及ぼす影響

渡邊一也、右手浩一

用水と廃水 第64巻 12月号 47~54ページ 令和4年12月発行 発表済

副論文

1) 高分子量アクリルアミド系共重合体の高磁場勾配 DOSY によるキャラクタリゼーション

渡邊一也、右手浩一

高分子論文集 2018年75巻 4号 p.358-362 2018年7月6日公開 発表済

2) Application of On-line SEC-NMR and DOSY for Practical Polymer Characterization

Koichi Ute, Ryuhei Nagao, Kazuya Watanabe

New Developments in NMR, No. 20, NMR Methods for Characterization of

Synthetic and Natural Polymers, R. Zhang, T. Miyoshi, P. Sun, Eds.,

The Royal Society of Chemistry 2019, Chapter 5, p. 80-100, Published

謝辞

本研究を遂行するにあたり、終始懇切なご指導とご鞭撻を賜りました徳島大学大学院社会産業理工学研究部の右手浩一教授に心から感謝致します。

また、本件を行うにあたり、多くのご支援を頂きました共同研究者の方々、学内外の皆様に深く感謝致します。