〔原著論文〕

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*1・右手 浩一*2

(受付 2018 年 2 月 8 日・審査終了 2018 年 5 月 15 日)

(早期公開 2018 年 7 月 6 日・DOI:10.1295/koron.2018-0005)

要 旨 高分子凝集剤として使用され、平均分子量 1,000 万前後の [2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethyl-ammonium chloride (AETAC)/Acrylamide (AAM) 共重合体 (AETAC-co-AAm) の Diffusion-Ordered Two-Dimensional Spectroscopy (DOSY) 測定を、13 T/m まで印加可能な高磁場勾配プローブを備えた NMR 装置を用いて行った。DOSY データの逆ラプラス変換は CONTIN 法を用いた。分子量の異なる AETAC-co-AAm の 1:1 (v/v) 混合物を DOSY-CONTIN 法により分析したところ、得られた二次元スペクトルの拡散係数 (D) 軸方向への投影曲線には、 $0.24 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ と $0.42 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ に極大を有する二つのピークが観測された。DOSY-CONTIN 法によって算出した極大点における D (D_p) は、動的光散乱 (DLS)-CONTIN 法による D_p と良く一致した。また、DOSY-CONTIN 法による D_p とサイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱法 (SEC-MALS) による M_w の両対数プロットは良好な直線関係を示した。DOSY-CONTIN 法により AETAC-co-AAm の組成を調べたところ、AETAC 組成の極大点における D は AAm 組成のそれより大きく、低分子量側に AETAC 組成が偏っていることが示唆された。

1 緒 言

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。この浄化過程で生じる汚泥¹⁾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²⁾。この目的には、カチオン性高分子凝集剤や両性高分子凝集剤など、分子量が 1,000 万程度の水溶性アクリルアミド系ポリマーが用いられているが、従来まで単独で用いられてきた^{3)~5)}。しかしながら、近年、有機物比率の増加や腐敗などにより、汚泥が難脱水化しているため、従来の単独品に代わ

り、二種類以上のアクリルアミド系ポリマーの混合品が開発されてきている^{6)~8)}。

Zinatizadeh らは、パーム油工場排水を対象とした場合、中程度の分子量および電荷密度を有するアクリルアミド系ポリマーと高い分子量および電荷密度を有するアクリルアミド系ポリマーの混合品において、最も総懸濁固形物および化学的酸素要求量 (COD) が低減したと報告している⁷⁾。竹田らも、製紙工場での脱墨パルプ (DIP) 排水を対象とした場合、分子量とモノマー組成の異なるアクリルアミド系ポリマーの混合品において、従来の単独品よりもケーキ含水率が 2~4% 低減できたと報告している⁸⁾。以上のように、分子量とモノマー組成の異なるアクリルアミド系ポリマーの混合品が開発されているが、通常の NMR では混合成分を個々に解析することはできず、平均的な情報しか得られない。

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 Spectroscopy (DOSY) は有用な測定法である。DOSY は、パルス磁場

*1 栗田工業 (株) 開発本部開発第一グループ第二チーム (〒329-0105 栃木県下都賀郡野木町川田 1-1)

*2 徳島大学大学院社会産業理工学研究部理工学域 (〒770-8506 徳島市南常三島町 2-1)

勾配を利用した二次元NMRの一種であり、1992年にJohnson, Jr. らによって提唱された^{9),10)}。個々の共鳴線に対応した化学種の自己拡散係数(D)が測定できるため、これを利用してNMRスペクトルを分離できる。DOSYは、クロマトグラフィーなどによる物理的な分離操作を必要とせず、60~300 μL 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が大きい。高分子が流体力学的半径 R_H の球状分子であると仮定すると、Stokesの法則とEinsteinの理論より、 D は $k_B T / 6\pi\eta R_H$ (k_B : Boltzmann定数, T : 絶対温度, η : 溶媒の粘性率)で表される。このとき、希薄溶液中で R_H は分子量 M の0.5~0.55乗に比例することが知られており、 D は分子量 M の目安として利用できる^{11),12)}。DOSYはこれまでにポリマーにも適用されており、DOSYによって算出された D とサイズ排除クロマトグラフィー(SEC)によって算出された重量平均分子量(M_w)が良く一致すると報告されている^{13)~16)}。これらの報告例では1 T/m以下の磁場勾配を発生できる標準的なプローブが使用されているが、分子量が1,000万程度の高分子量ポリマーの場合、 D が非常に小さいためDOSY測定が困難である。一方、1 T/m以上の磁場勾配を発生できる高磁場勾配プローブが市販されているが¹⁷⁾、高分子量ポリマーを対象としたDOSY測定は、筆者らが知る限り報告されていない。

本研究では、代表的なアクリルアミド系高分子凝集剤の一つである[2-(Acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (AETAC)とAcylamide (AAm)の共重合体(AETAC-co-AAm) (Figure 1)について、13 T/mまで印加できる高磁場勾配プローブを用いて、DOSY法による D の妥当性を検証した。DOSYによって測定した D を、動的光散乱法(DLS)により測定した D と比較検討するとともに、サイズ排除クロマトグラフィー-多角度光散乱法(SEC-MALS)によって測定した M_w との比較を行い、 D が分子量 M の目安として利用できるか確認した。ま

た、DOSY-CONTIN法によりAETAC-co-AAmの組成の分子量依存性を調べた。

2 実 験

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)はシグマアルドリッチ社から購入した。

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、分子量の異なるAETAC-co-AAm (AETAC/AAm=60/40 (mol%), 試料1~5)を合成した(Figure 1, Table 1)。

2.3 試料調製および測定

2.3.1 NMR

ポリマー試料を0.05%のtrimethylsilyl propanoic acidを含む重水(99.9 atom% D, シグマアルドリッチ社製)に溶解し、0.2 wt%溶液を作製した。これを5 mm ϕ 試料管に移して液高を40 mmに調整した。測定には、高磁場勾配プローブを装着した日本電子(株)製JNM-ECA500 (500 MHz)を使用した。¹H-DOSY測定には、Dbppste-ledパルス系列¹⁸⁾を用い、データポイント数16384、待ち時間7 s、スペクトル幅7500 Hz、積算回数128回、測定温度40°C、取り込み時間1.74 s、磁場勾配の印加時間 $\delta=1$ ms、拡散時間 $\Delta=100$ ms、磁場勾配強度 $G=1\sim11$ T/m、アレイポイント数32点(Logarithmic型)とした。データの解析には日本電子(株)製Delta v5.0.4ソフトウェアを使用し、逆ラプラス変換にはCONTIN法を用いた。

2.3.2 DLS

純水を使用して0.2 wt%ポリマー溶液を作製し、ポリスチレンセル(10 mm角)に移して40°Cで測定した。測定には、Malvern社製Zetasizer Nano ZS (ZEN3500)を用いCONTIN法により解析を行った。

2.3.3 SEC-MALS

溶離液に0.5 M-NaNO₃、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

Figure 1. Chemical structure of AETAC-AAm copolymer (AETAC-co-AAm).

Table 1. Chemical composition and M_w of AETAC-co-AAm samples

Sample	AETAC/AAm (mol%)	M_w
1	59.9/40.1	5.1×10^6
2	58.2/41.8	6.3×10^6
3	60.8/39.2	6.9×10^6
4	61.0/39.0	10.0×10^6
5	60.4/39.6	15.0×10^6

0.2%, 流速 0.6 mL/min, 温度 40°C にて行った。

3 結果と考察

3.1 AETAC-co-AAm の合成結果

試料 1 の ^1H NMR スペクトルを Figure 2 に示す。AETAC 主鎖および AAm 主鎖のメチレン基の共鳴線が 1.5~2.1 ppm, メチン基の共鳴線が 2.1~2.9 ppm にブロードに観測された。また, AETAC 側鎖の三つのメチル基に由来する強い共鳴線が 3.3 ppm, メチレン基の共鳴線が 3.8 ppm および 4.6 ppm に観測された。 ^1H NMR により算出した AETAC と AAm のモル比率は, AETAC/AAm=60/40 (mol%)であることを確認できた (Table 1)。

SEC-MALS により算出した M_w を Table 1 に, クロマトグラムを Figure 3 に示す。Table 1 に示すとおり, SEC-MALS により算出した M_w はそれぞれ, 試料 1: 510 万, 試料 2: 630 万, 試料 3: 690 万, 試料 4: 1,000 万, 試料 5: 1,500 万となり, M_w が異なる五種の AETAC-co-AAm を合成できた。また, Figure 3 より, M_w が異なる AETAC-co-AAm のクロマトグラムは, ほぼ同じ形状であることを確認できた。なお, 共重合体の収率はいずれも定量的であった。

3.2 混合試料の DOSY-CONTIN 法による解析

M_w が異なる試料 3 (M_w : 690 万) と試料 5 (M_w : 1,500

Figure 2. (Color online) ^1H NMR spectrum of AETAC-co-AAm sample 1 (D_2O , 40°C, 500 MHz).

Figure 3. SEC-MALS curves of AETAC-co-AAm samples.

万) の 1:1 (v/v) 混合物について, 磁場勾配強度 G の増大に伴うエコー強度の減衰を Figure 4 に示す。エコー強度はおおむね滑らかに減衰していることが確認できる。

試料 3 と試料 5 ならびに両者の 1:1 (v/v) 混合物を DOSY-CONTIN 法で分析し, 得られた二次元スペクトルを D 軸に投影した結果を, Figure 5 に示す。混合物の D 軸方向の投影曲線には二つのピークが観測され, それぞれの極大点における D (D_p) は $0.24 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ および $0.42 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であった。

3.3 DLS と SEC-MALS を用いた考察

3.3.1 DLS

DOSY-CONTIN 法と DLS-CONTIN 法によって得られた D の分布曲線を Figure 6, D_p を Table 2 に示す。Figure 6 に示すとおり, DOSY-CONTIN 法および DLS-CONTIN 法のいずれの場合でも, 分子量が高いほど, 分布曲線は全体的に D の小さい側にシフトした。DOSY 法による D は自己拡散係数であるのに対し, DLS 法によ

Figure 4. (Color online) Echo attenuation plots for a mixture of Sample-3 + Sample-5 (1:1).

Figure 5. (Color online) DOSY-CONTIN analysis of Sample-3, Sample-5, Sample-3 + Sample-5 (1:1).

Figure 6. Distributions of D observed by DOSY-CONTIN and DLS-CONTIN.

Table 2. Diffusion coefficients of AETAC-*co*-AAm samples determined by DOSY and DLS

Sample	$M_w/10^6$ ^{a)}	$D_p/10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$	
		DOSY-CONTIN ^{b)}	DLS-CONTIN ^{b)}
1	5.1	0.53	0.52
2	6.3	0.50	0.48
3	6.9	0.42	0.42
4	10.0	0.34	0.33
5	15.0	0.24	0.23

^{a)} M_w determined by SEC-MALS. ^{b)} Conc. = 0.2 wt%, temp. = 40°C.

る D は相互拡散係数であるが, D の分布曲線に大きな差はみられず D_p も比較的良く一致した. 高分子量ポリマーを対象とした場合でも DOSY-CONTIN 法による D の測定結果が妥当であることが確認できた.

3.3.2 SEC-MALS

DOSY-CONTIN 法による D_p と SEC-MALS による M_w を両対数プロットすると, 良好な直線関係が得られた (式 (1)). 相関係数は 0.9804 であった.

$$D_p = (1.86 \times 10^{-8}) \times M_w^{-0.749} \quad (1)$$

DOSY 法で測定した D と $M_w^{-\alpha}$ との間には良好な直線関係が成立することが知られており, poly(ethylene oxide) の D_2O 溶液について $\alpha=0.62$ ¹³⁾, polystyrene の C_6D_6 溶液について $\alpha=0.537$ ¹⁴⁾, poly(ethylene terephthalate) の $\text{CF}_3\text{CO}_2\text{D}$ 溶液について $\alpha=0.540\sim0.539$ ¹⁶⁾, poly(N-

Figure 7. (Color online) ^1H DOSY of AETAC-*co*-AAm sample 1.

acryloyl-morpholine) の D_2O 溶液について $\alpha=0.4741\sim0.4759$ ¹⁵⁾ が報告されている. これら非イオン性ポリマーの α 値に比べて AETAC-*co*-AAm の α 値が大きい (0.749) のは, この共重合体が分子量の極めて大きい高分子電解質であることによる¹⁹⁾と考えられる.

したがって, Figure 5 において, M_w が異なる試料 3 (M_w : 690 万) と試料 5 (M_w : 1,500 万) の 1:1 (v/v) 混合物の DOSY-CONTIN 法により得られた二次元スペクトルを D 軸に検出された二つのピークは, $D_p=0.24 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の場合は試料 5, $D_p=0.42 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ の場合は試料 3 と同定できる. 以上より, 本測定に用いた AETAC-*co*-AAm のように, D が非常に小さい M_w 1,000 万程度のポリマーであっても, DOSY-CONTIN 法による D の値は妥当であり, M_w の目安として利用できることを検証できた.

3.4 AETAC-*co*-AAm の組成の分子量依存性

試料 1 の一次元 ^1H NMR スペクトルと ^1H DOSY スペクトルを Figure 7 に示す. AETAC 単位の $(\text{CH}_3)_3\text{N}^+$ -, ならびに, AETAC 単位と AAm 単位の $-\text{CH}_2-$ の DOSY ピークを D 軸に投影してそれぞれの D の分布曲線を得た (Figure 7 右側に示す二つの曲線). 両者の D_p は, それぞれ 0.54×10^{-12} および $0.48 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ であり, AETAC 単位の D_p は AAm 単位の D_p より大きかった. 試料 2~5 についても同様に, AETAC 単位の D_p は AAm 単位の D_p より大きかった. AAm と比較して AETAC の重合反応速度が遅いため, AETAC 組成が低分子量側に偏ったポリマーが生成したと推定される.

4 結 論

D が非常に小さい M_w 1,000 万程度のポリマーであっても, 高磁場勾配プローブを用いた DOSY-CONTIN 法によって D の分布が測定でき, 得られた D_p 値は M_w の目安として利用可能であることを検証できた. また, DOSY-CONTIN 法により, 高分子量共重合体の組成の分子量依存性が測定可能であることが示された.

文 献

- 1) 岩井重久, “下・廃水汚泥の処理”, コロナ社, 東京 (1968).
- 2) 友岡化研: 日本特許公報, 特開 2014-24044 (2014.2.6).
- 3) Y. Watanabe, K. Kubo, and S. Sato, *Langmuir*, **15**, 4157 (1999).
- 4) S. S. Wong, T. T. Teng, A. L. Ahmad, A. Zuhairi, and G. Najafpour, *J. Hazard. Mater.*, **135**, 378 (2006).
- 5) E. Antunes, F. A. P. Garcia, P. Ferreira, A. Blanco, C. Negro, and M. G. Rasteiro, *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 9370 (2008).
- 6) 栗田工業: 日本特許公報, 特許第 3183809 号 (2001.4.27).
- 7) A. A. Zinatizadeh, S. Ibrahim, N. Aghamohammadi, A. R. Mohamed, H. Zangeneh, and P. Mohammadi, *Sep. Sci. Technol.*, **52**, 520 (2017).
- 8) 竹田 健, 奥澤清美, 稲葉孝文, 紙パ技協誌, **70**, 1135 (2016).
- 9) K. F. Morris and C. S. Johnson Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **114**, 1319 (1992).
- 10) C. S. Johnson Jr., *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.*, **34**, 203 (1999).
- 11) “基礎高分子科学”, 高分子学会編, 東京化学同人, 東京 (2006).
- 12) 曾我部啓介, 右手浩一, 分析化学, **63**, 93 (2014).
- 13) A. Chen, D. Wu, and C. S. Johnson Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **117**, 7965 (1995).
- 14) W. Li, H. Chung, C. Daeflter, J. A. Johnson, and R. H. Grubbs, *Macromolecules*, **45**, 9595 (2012).
- 15) C. Chamignon, D. Duret, M. T. Charreyre, and A. Favier, *Macromol. Chem. Phys.*, **217**, 2286 (2016).
- 16) J. G. Rosenboom, J. D. Roo, G. Storti, and M. Morbidelli, *Macromol. Chem. Phys.*, **218**, 1600436 (2017).
- 17) R. Mueller, R. Kanungo, M. K. Shimobe, W. J. Koros, and S. Vasenkov, *Langmuir*, **28**, 10296 (2012).
- 18) D. Wu, A. Chen, and C. S. Johnson Jr., *J. Magn. Reson.*, **115**, 260 (1995).
- 19) S. Ulrich, “Polyelectrolytes, their characterization and Polyelectrolyte solutions (Handbook of Polyelectrolytes and Their Applications, vol. 2)”, S. K. Tripathy and J. Kumar eds., American Scientific Publishers, (2002).

[Original Papers]

Characterization of High Molecular Weight Acrylamide-Based Copolymers by DOSY-NMR Using High Field-Gradients

Kazuya WATANABE^{*1} and Koichi UTE^{*2}^{*1}Research and Development Division, Kurita Water Industries Ltd. (1-1 Kawada, Nogi-Machi, Shimotsuga-Gun, Tochigi 329-0105, Japan)^{*2}Department of Applied Chemistry, Tokushima University (2-1 Minami-Josanjima, Tokushima 770-8506, Japan)

Copolymers of [2-(acryloyloxy)ethyl]trimethylammonium chloride (AETAC) and acrylamide (AAm) having weight-average molecular weights (M_w 's) exceeding 10 million were analyzed by diffusion-ordered two-dimensional spectroscopy (DOSY) using high field-gradients (≤ 13 T/m). Distribution curves of the self-diffusion coefficient (D) were successfully obtained for the copolymers, and the D values at the peak top (D_p 's) correlated well with M_w as $D_p = (1.86 \times 10^{-8}) \times M_w^{-0.749}$. The distributions of D agreed fairly well with those determined by dynamic light scattering. The DOSY analysis revealed the molecular weight dependence of the chemical composition of the copolymers; the relative AETAC content increased with decreasing molecular weight.

KEY WORDS Diffusion-Ordered Two-Dimensional Spectroscopy / Diffusion Coefficient / Dynamic Light Scattering / Comonomer Composition / Wastewater Flocculants /

(Received February 8, 2018; Accepted May 15, 2018; Advance Publication July 6, 2018)

[Kobunshi Ronbunshu, **75**, 358—362 (2018)]

©2018, The Society of Polymer Science, Japan