

博士学位論文

pH 応答型ユニマーミセル形成ポリマーを用いた
内分泌攪乱化学物質の分離に関する研究
**(Study on separation of endocrine disruptor by using
unimolecular micelle formed by pH-responsive polymer)**

寺本 広司

目次

第 1 章 緒論	1
1.1 はじめに	2
1.2 ミセルを形成する高分子化合物	3
1.2.1 ユニマーミセル形成ポリマー	3
1.2.2 pH 応答型ユニマーミセル形成ポリマー	5
1.3 既往の疎水性有機物の処理技術と問題点	7
1.3.1 吸着分離法	8
1.3.2 逆浸透膜法	9
1.3.3 物理化学処理法	10
1.3.4 植物を利用した分離技術	10
1.4 ユニマーミセルの機能化	11
1.4.1 放射線グラフト重合	11
1.4.2 光グラフト重合法	12
1.4.3 プラズマ重合法	12
1.5 本研究の目的	13
1.6 本論文の構成	14
参考文献	16
第 2 章 ユニマーミセルを形成する pH 応答型ポリマーの特性評価	18
2.1 はじめに	19
2.2 実験方法	19
2.2.1 疎水性成分 MmO および MmH モノマーの合成	19
2.2.2 MmD、MmO、MmH および AMPS のナトリウム塩の調整	22
疎水性成分 (NaMmD、NaMmO および NaMmH) と NaAMPS	23
との共重合ポリマーの合成	23
2.2.4 NaMmD、NaMmO および NaMmH の pH に対する解離挙動の測定	25
2.2.5 ユニマーミセル形成の確認およびミセルの粒度分布測定	25
2.3 実験結果および考察	26

2.3.1	合成した MmO と MmH の構造確認	26
2.3.2	合成した共重合ポリマー (poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmD)、poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmO)および poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmH)) の分子量と共重合比	29
2.3.3	疎水成分のプロトン化に及ぼす pH および共重合比の影響	30
2.3.4	疎水成分のプロトン化に及ぼす疎水成分のメチレン基数の影響	31
2.3.5	ミセルの形成と粒度分布測定結果	31
2.4	まとめ	34
	参考文献	35
第 3 章	PP 不織布にグラフトした poly(NaAMPS-<i>co</i>-NaMmD)による BPA の吸着特性	36
3.1	はじめに	37
3.2	実験方法	37
3.2.1	PP 不織布への poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmD)のグラフト方法	37
3.2.2	プラズマ処理装置	37
3.2.3	プラズマ開始重合方法による PP 不織布への poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmD)のグラフト方法	40
3.2.4	BPA 吸着実験方法	41
3.2.4.1	繰り返し吸着試験	41
3.2.4.2	吸着速度の測定	42
3.2.4.3	BPA の吸着に及ぼす吸着前のミセル形成の有無の影響	43
3.2.4.4	ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量の測定	43
3.2.4.5	BPA 吸着量に及ぼす pH の変化速度の影響の測定	43
3.3	実験結果および考察	44
3.3.1	PP 不織布へのグラフト量に及ぼすモノマー濃度の影響	44
3.3.2	BPA の繰り返し吸着試験結果	45
3.3.3	BPA の吸着速度	46

3.3.4	BPA 吸着量に及ぼす PP 不織布への poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmD)の グラフト量および pH 依存性	46
3.3.5	BPA 吸着量に及ぼすミセル形成の影響	48
3.3.6	ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及 ぼす poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmD)のグラフト量および溶液濃度 の影響	49
3.3.7	ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及ぼ す BPA 溶液の pH の変化速度の制御効果	51
3.4	まとめ	54
	参考文献	55
第 4 章	poly(NaAMPS-<i>co</i>-NaMmD)を PEVA 多孔体にグラフトした吸着材によ る BPA の吸着特性	56
4.1	はじめに	57
4.2	実験方法	57
4.2.1	poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmD)をグラフトした多孔性 PEVA 吸着材の 作製方法	57
4.2.2	ポリマーをグラフトした多孔性支持体の透水性の評価	60
4.2.2.1	透水試験方法	60
4.2.2.2	透水性の評価方法	61
4.2.3	BPA の吸着特性評価	62
4.2.3.1	透過による BPA 吸着実験	63
4.2.3.2	透過による BPA のミセル内部への取り込み量の測定	63
4.3	実験結果および考察	64
4.3.1	透過溶液の pH の変化	64
4.3.2	透過係数に対する溶液の pH の影響	64
4.3.3	BPA 吸着量実験結果	72
4.3.4	BPA 吸着量と透過係数の関係	74
4.3.5	ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量	76
4.4	まとめ	78

参考文献	80	
第 5 章	PEVA 多孔体にグラフトした pH 応答型ポリマーの BPA 吸着特性に及ぼすポリマー中の疎水性成分の側鎖のメチレン基数の影響	81
5.1	はじめに	82
5.2	実験方法	83
5.2.1	多孔性 PEVA への poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmO)および poly(NaAM-PS- <i>co</i> -NaMmH)のグラフト方法	83
5.2.1.1	多孔性 PEVA 支持体	83
5.2.1.2	パーオキサイド基を導入したプラズマ開始重合方法による PEVA 多孔性支持体への poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmH)および poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmO)のグラフト方法	84
5.2.2	poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmH)あるいは poly(NaAMPS- <i>co</i> -NaMmO)をグラフトした PEVA の透水性および BPA の吸着実験方法	86
5.2.3	ミセルの疎水性マイクロドメインへの取込量の測定方法	86
5.3	実験結果および考察	86
5.3.1	透過係数に及ぼす溶液の pH および疎水性成分の側鎖のメチレン基数の影響	86
5.3.2	BPA 吸着量およびミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量におよぼす溶液の pH の影響	87
5.3.3	透過係数と BPA 吸着量の関係	91
5.4	まとめ	93
参考文献	94	
第 6 章	総括	96
謝辞	103	

第 1 章

緒 論

1.1 はじめに

近年、機能性ポリマーの開発ならびに工学的応用がますます活発に研究されているが、pH応答型ユニマーミセル形成ポリマーもその一つであろう。このポリマーの特徴として、水中でpHに応答して、低pHのときに単分子でミセルを形成し、高pHでミセルが崩壊すること、形成されるミセルの疎水性マイクロドメインは非常に安定で、その中に疎水性物質を安定的に保持することなどが挙げられる。このような特徴をもつポリマーを適切な基材にグラフトして機能化を図ると、水中の有害な疎水性物質の新規な吸着材としての応用が期待できる。この吸着材はpH操作により比較的簡単に再生が可能で、微量な疎水性物質の除去の可能性はある。

現在、水中の有害な疎水性物質には、WHOによる化学物質の水質基準のガイドラインをはじめ、日本でも環境基準法（平成5年法律第91号）、水質汚濁防止法（昭和45年法律第138号）、ダイオキシン類対策特別措置法（平成11年法律第105号）等で規制値が設けられている。ダイオキシン類に関しては、ダイオキシン類対策特別措置法で耐容許容摂取量があり、それ以下の摂取量では問題ないとされている。しかし、内分泌攪乱化学物質であるbisphenol-A (BPA)、pentachlorophenol (PCP)等は耐容接種量よりも低容量でも、暴露を受けると健康に甚大な障害を与えるという報告があり、ほぼ完全に除去する必要がある¹⁾。

水中の疎水的な化学物質の除去法としては、活性炭、高分子化合物などを用いた吸着分離法、分離膜を用いた逆浸透法、電解酸化やオゾンを用いた物理化学処理方法、植物や微生物を用いた生物処理方法の報告があるが²⁻⁶⁾、設備や処理速度、費用、規制値の兼ね合いから、活性炭を用いた吸着除去が主流である。しかし、吸着平衡があるために低濃度での除去が困難であることや使用後の湿潤状態にある活性炭の処理費用が高い等の課題があった^{7,8)}。再生可能な吸着材として、温度により親水性から疎水性に転移する感温性の*N*-isopropylacrylamideゲルを利用した報告がある³⁾。この種のゲルは、高温（疎水性）で疎水性物質を吸着し、低温（親水性）で脱着するので、温度スイングによって水中の疎水性物質を容易に吸着・脱着することができるが、吸着平衡があるために低濃度の除去は困難である。特に、内分泌攪乱物質は環境中に於ける濃度は1 ppm以下であり、低濃度物質の除去および実用的に簡便にリユースが可能な吸着材が求められているが、上述の除去方法では限界がある。

そこで、本研究では、上述の pH 応答型ユニマーミセル形成ポリマーの特徴に着目し、BPA のような内分泌攪乱化学物質の吸着量が溶液中の濃度によらない、言い換えれば吸着平衡に支配されず、また pH 操作のみで簡便に再生が可能な吸着材の開発についての検討を行った。

1.2 ミセルを形成する高分子化合物

1.2.1 ユニマーミセル形成ポリマー

界面活性剤として知られる物質は、疎水的なセグメントと親水的なセグメントを併せ持ち、水中に於いて臨界ミセル濃度以上では分子同士が会合してミセルを形成する。高分子化合物の中にも疎水性と親水性とのブロック共重合体でミセルを形成するものが数多く報告されている。例えば、電解質モノマーである 2-(acrylamido)-2-methylpropane-sulfonic acid (AMPS) のナトリウム塩 (NaAMPS) と疎水性モノマーの 6-acrylamidehexanoate の共重合ポリマーが報告されている⁹⁾。これに対して、近年、単分子の高分子化合物でミセルを形成するものが報告されている。単一の高分子で形成されるミセルは一般にユニマーミセル(unimolecular micelle)と呼ばれる。ユニマーミセル形成ポリマーとしては、高分岐型ポリマーと直鎖型ポリマーが報告されているが、前者が圧倒的に多く、後者の報告例は多くはない。ユニマーミセルの形成は静電的反発、疎水性相互作用、ファンデルワールス力、水素結合等による凝集力のバランスのみで起こり臨界ミセル濃度が無い¹⁰⁾。このことから、ミセル内部の疎水場(疎水性マイクロドメイン)に様々な疎水性化合物を安定的に取り込むことが報告されている¹⁰⁾。ユニマーミセル形成ポリマーとして報告されている代表的な高分子化合物として、3,5-dihydroxy- benzyl alcohol を分岐点に使用し末端が親水性のポリエチレンオキサイドからなる分岐型ポリマーからなるもの¹¹⁾、acrylic acid のコア部と styrene のシェル部から形成される星型ブロックポリマーからなるもの¹²⁾等がある。これらのポリマーは親水部と疎水部からなり、薬剤を徐々に放出したり、ターゲット部位で放出することができる機能的なキャリアーとして検討されているものが多い¹³⁻¹⁶⁾。

一方、直鎖型のランダムポリマーとしては、両親媒性の methoxy- α -p- styrylalkyl poly(ethylenoxide) マクロモノマーと styrene を乳化重合したものや、**図 1-1** に示す電解質

モノマーである 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonic acid (AMPS)のナトリウム塩 (NaAMPS)と疎水性モノマーの*N*-dodecylmethacrylamideの共重合ポリマーが報告されている^{17,18)}。この直鎖型の共重合ポリマーは、疎水性成分である*N*-dodecylmethacrylamideの割合 y [mol%]が $10 \text{ mol}\% \leq y \leq 50 \text{ mol}\%$ の範囲で、単一ポリマー鎖内の疎水基の会合が起こりユニマーミセルを形成することが報告されている¹⁷⁾。このことから、複雑な合成が必要な分岐型のポリマーと比較して、直鎖型のランダム共重合ポリマーの場合は疎水基と親水基の共重合比を制御することで容易にユニマーミセル形成ポリマーを合成することができるといえる。

ところで、このようなユニマーミセル構造は非常に安定であり、崩壊させることは困難であるが、これにさらに機能性基を付与することで温度、pH、光などの物理的あるいは化学的な信号等に応答してユニマーミセルを崩壊できれば、安定なユニマーミセルの疎水性マイクロドメインに内包した物質を外部刺激によって放出させることが期待できる。さらに、ユニマーミセル形成ポリマーの分子量を調整することで、ミセルのサイズを目的に合うようにコントロールが可能と考えられることから、このような外部刺激応答型ユニマーミセル形成ポリマーは薬物伝達システム(DDS)等のキャリアー、環境センサー、分離技術などへの応用が考えられる¹⁹⁾。

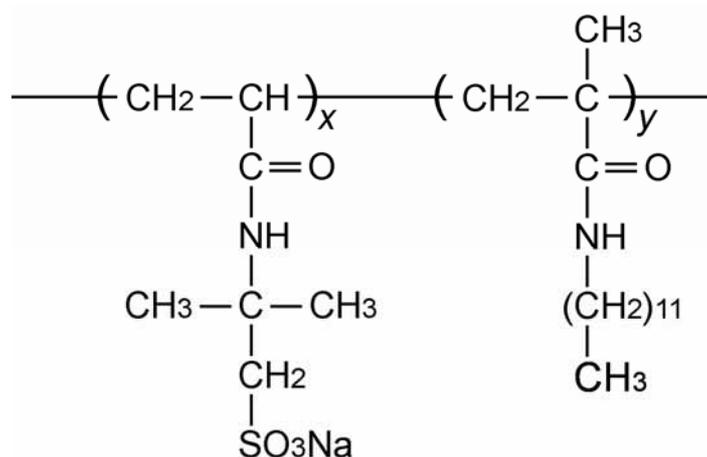


図 1-1 ユニマーミセルを形成する直鎖型のランダム共重合ポリマーの構造

1.2.2 pH 応答型ユニマーミセル形成ポリマー

外部刺激によってユニマーミセルのコンフォメーションが変化するポリマーとして、pHに応答するポリマーが幾つか知られている。例えば、コアを形成するmethacrylic acid およびethyl methacrylateとシェルを形成するethylene glycol methacrylateから形成される分岐型のポリマーからなるものがある²⁰⁾。このポリマーはDDSの薬剤キャリアーとして利用されており、コアを形成するmethacrylic acidのカルボン酸がアルカリ性で解離することでコア部に吸着していた疎水性の薬剤を放出する機能を持つ。このような分岐型のポリマーに関しては数多くの報告がある^{11, 14-16, 21-24)}。しかし、pHによってミセルの形成と崩壊というダイナミックな形状の変化はなく、ミセル粒子径、静電特性が変化する程度のものである。また、合成が非常に複雑であり、他の基材にグラフトするなどのさらなる機能の付加が困難である。

これに対して、報告例は少ないが、合成が比較的容易なpH応答型の直鎖型のランダム共重合体が報告されている^{17, 25-28)}。図 1-2 に、疎水性モノマーの側鎖にカルボキシル基を導入したsodium 11-acrylamidedoundecanoate (AmU) ($m = 10$)とNaAMPSの等モルのランダム共重合ポリマーを示す¹⁰⁾。このポリマー中のNaAMPSのスルホ基は広いpH領域でイオン解離して親水性を示すが、AmUのカルボキシル基は酸性度が比較的弱く、弱酸性下ではプロトン化されて親水性が低下する。プロトン化されたカルボキシル基を持つAmUは側鎖の比較的長い一群のメチレン基の分子内での疎水性相互作用により疎水性マイクロドメインを形成する。その結果、図 1-3 のように内側に疎水性のAmUを、外側に親水性のNaAMPSを向けたミセル構造を形成する。一方、塩基性下ではAmUのカルボキシル基は脱プロトン化しイオン化（例えば -COONa ）するので、カルボン酸同士およびNaAMPSのスルホ基との静電反発によってポリマー鎖は開いた構造をとる。また、疎水性成分の側鎖のメチレン基数によってミセルが形成されるpHが変化すること、側鎖のメチレン基数が少ないとミセルが形成されないことが見いだされている³¹⁾。その関係を表 1-1 に示す。疎水性モノマーの側鎖のメチレン基数が 10 で分子量が約 10 万の場合、ミセルのサイズは 5~6 nmであり、ミセルが形成されない高pH領域ではポリマーのサイズは 10 nm程度であることが見いだされている²⁸⁾。

上述のように、直鎖状のランダム重合体である pH 応答型ユニマーミセル形成ポリマーは、酸性領域では安定な疎水性マイクロドメインを形成することから、吸着平衡の影

響を受けない、すなわち微量濃度の疎水性物質の吸着サイトとして有望と考えられる。また、単一高分子でミセルを形成することから、各種基材上にポリマーをグラフトした場合でもミセル形成が可能であり、さらなる機能化が可能である。さらに、pH スイングによりミセルの形成・崩壊を制御できることから再生が可能な材料といえる。このような特徴から、リサイクルが可能な低濃度の疎水性物質の吸着、分離材としての応用が期待できる。

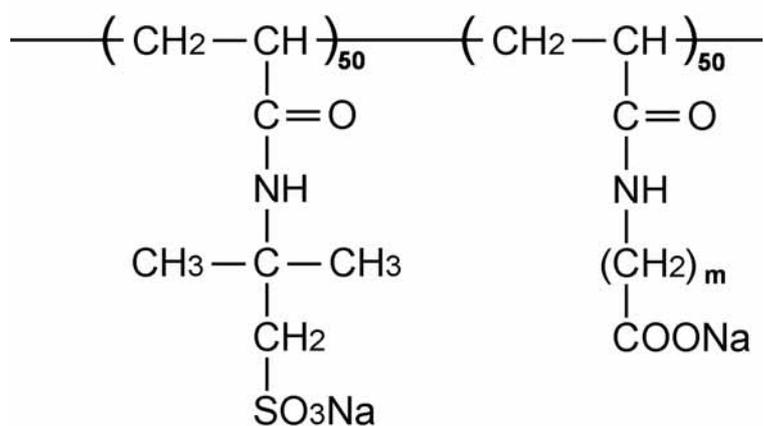


図 1-2 pH 応答型高分子ミセルの構造

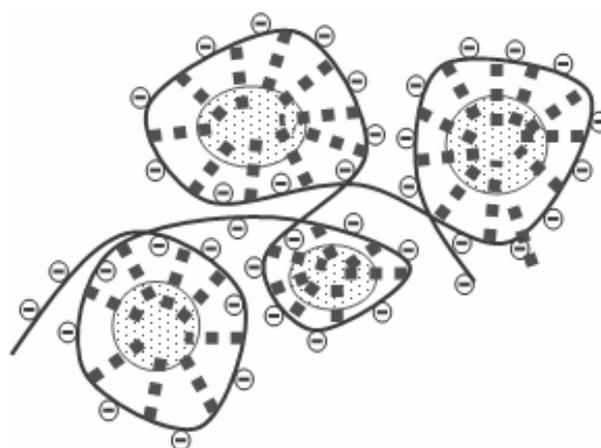


図 1-3 ユニマーミセルのイメージ図

表 1-1 直鎖状ランダム共重合ポリマーの疎水性成分の
アルキル基の数とミセル形成の関係

アルキル基の数	ミセル形成	ミセル形成が起こる pH
5	×	無し
7	○	6～7
10	○	7～8

1.3 既往の疎水性有機物の処理技術と問題点

疎水性有機物は生体や環境への影響から、水中での濃度に対して規制値が設けられているものがある。例えば、環境省による一般排水基準の健康項目には、ベンゼン 0.1 mg/L、ジクロロエタン 0.2 mg/L、四塩化炭素 0.02 mg/Lなどの規制値がある。このような有害物質には耐容許容摂取量があり、それ以下の摂取量では問題ないとされているが、内分泌攪乱化学物質、いわゆる環境ホルモンとして指摘されているBPA、PCP等は耐容接種量より低容量でも、暴露を受けると、免疫機能低下や個体数の減少の懸念があり、ほぼ完全に除去する必要がある。本研究では、pH応答型ユニマーミセルを形成する直鎖型ランダム共重合ポリマーの応用として代表的な内分泌攪乱化学物質であるBPAの吸着分離を検討した。構造を図 1-4 に示す。

BPAは、4,4'-(propane-2,2-diyl)diphenol、*p,p'*-isopropylidenebisphenol、2,2-bis(4-hydroxyphenyl)propaneなどと呼ばれ、CAS番号： 80-05-7、化学式： $C_{15}H_{16}O_2$ 、分子量：228.29、融点：156 °C、沸点：360.5 °C、蒸気圧：20 °Cで 5.30×10^{-6} Pa、水への溶解度：120 mg/L (25 °C)である。また、図1-9にpHに対するフェノール性水酸基の解離挙動を示す²⁹⁾。常温での蒸気圧が小さいので呼吸からの人への曝露は小さいといえる。2012年度の生産量は約46万トン³⁰⁾であり、その約70 %がポリカーボネート樹脂原料、約20 %がエポキシ樹脂などの原料、約1.5 %が塩化ビニル安定剤や難燃剤として樹脂への添加剤として利用されている。ポリカーボネート樹脂は食器や哺乳瓶など、エポキシ樹脂は主に缶詰、缶飲料の内部コーティング（被覆）材などに使用されており、3Dプリンタの基材としても使用量が増え環境中への排出量が増加する可能性がある。マウス実験では、体重の増加と思春期発動の早期化や、マウスの減数分裂時、染色体異数性の増加、人体への影響として、

妊娠中特に胎児にとっては低用量の暴露により生殖への影響や胎児期から発達期の子供への多くの影響が報告される代表的な内分泌攪乱化学物質の1つである。日本では、耐容許容摂取量を0.05 mg/kg/dayと定めており、食品衛生法ではポリカーボネート製食器からの溶出が2.5 ppm以下となるように定められているが、許容摂取量以下でも人や生物に影響があることが懸念されており、現在でも調査が進められている。一方で、管理型埋立処分場浸出水中のBPA濃度は平均0.23 ppm、最大値は2.98 ppmあり、一般埋立処分場浸出水中では17 ppmの報告がある³¹⁾。

以下に、BPAの既往の分離技術と課題をまとめる。

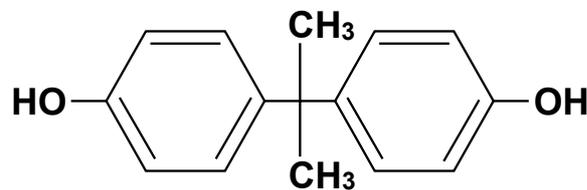


図1-4 BPAの構造式

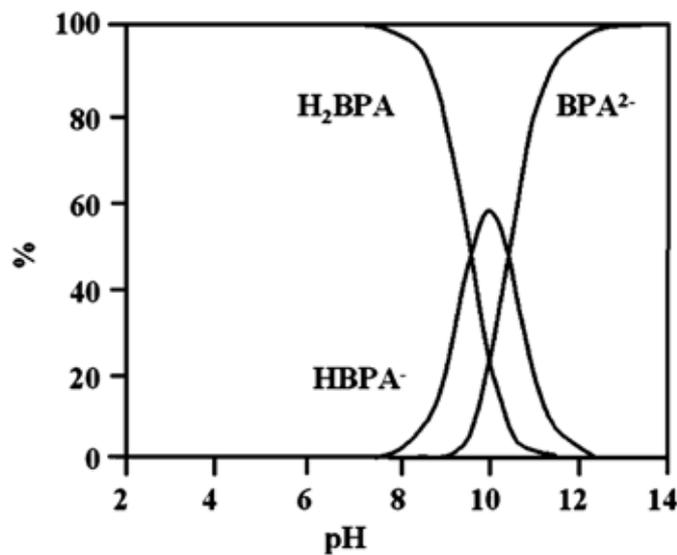


図1-5 BPAの解離挙動

1.3.1 吸着分離法

活性炭を用いる吸着法²⁾ 活性炭は、原料により組成がやや異なるが、主に炭素で

あり、その他に酸素、水素、カルシウムを含む多孔性の物質で、微細な細孔に多くの物質を吸着する。表面が非極性であり、水のような分子量の小さい極性分子は吸着し難く、有機化合物が選択的に吸着しやすいので、水中に溶けている有機物を除去する手段として用いられる。荒木ら³²⁾によると、活性炭によるBPAの吸着量は、平衡濃度約 100 µg/L でおよそ 30~70 mg/g-活性炭の吸着量があることが示されている。活性炭を使用した際の問題点として再生時の処理コストがある。吸着処理に使用された活性炭は水中に含まれていた吸着質、溶存物質、懸濁物質などの影響をうけ複雑な状態で再生されるために、完全な再生は困難である。一般的な再生法としては加熱再生があり、吸着性能はほぼ回復させることができるものの、高温 (900 °C) の操作が必要でありコストがかかる。また、化学的な再生法としてアルカリを使用する方法もあるが再生効率が低く実用的ではないといわれている。

高分子吸着剤を用いる方法³⁾ 4-vinylpyridine (4VP)、*N*-isopropylacrylamide (NIPA)、tetraethyleneglycol dimethacrylate (4G)の球状の 4VP-NIPA-4G共重合体ゲルは界面活性剤や黄色 4 号などのアニオン性食用色素、BPA等を疎水性相互作用により吸着する。4VP-NIPA-4G (組成比 15 : 97 : 3) の共重合体はNIPA部位により温度応答性を示し、感温点以上で疎水転移するので 40 °CではBPAの吸着量が増加するが、感温点以下の 25 °Cになると親水性に転移し吸着量が低下する。また、温度スイングにより吸・脱着できることから、温度スイングによる再生が可能であるが、疎水性相互作用による吸着であるので微量成分の分離には不向きである。

1.3.2 逆浸透膜法²⁾

逆浸透膜法は分子サイズによる分離処理方法であり、水中に溶解している有機物、無機物共に除去が可能である。水の回収や再利用のために用いられ、主にアセチルセルロースと芳香族ポリアミドを素材としたものが市販されている。アセチルセルロース膜は表層の緻密層と裏側の空隙率が高い層からなり、分離のメカニズムは分子サイズによる分子ふるいであり、分子の小さい脱塩は表層の緻密層で可能となる。芳香族ポリアミド膜は通常中空糸繊維状のものであり、外側が溶液加圧側で中空糸管内に透過水が得られる。BPAやダイオキシン類の処理も行われており、凝集沈殿処理と併用した除去率は

99.7%以上となることが報告されている⁶⁾。他の水処理プロセスと比較して逆浸透膜への供給水の前処理は重要であり、特殊な前処理を必要とするものもあり、また長期使用を想定した劣化状態の予測が困難であるという欠点がある。

1.3.3 物理化学処理法

代表的な物理化学処理法として電解酸化法^{4,5)}がある。電解酸化法は電極表面で直接酸化分解する直接酸化処理とオゾン等のオキシダントを一旦生成して非処理物質と反応させる間接酸化処理に大別される。直接酸化処理は、水処理分野において、金属イオンの還元処理、電解塩素生成、凝集剤の電解生成、有害物質の無害化、脱色、消毒が可能である。しかし、一般的に電解質濃度が減少すると、装置内のオーム抵抗が上昇し、エネルギー損失が増加し、電解効率が低下する。このことから用排水処理への低濃度物質の除去には適していない。また、間接酸化処理は低濃度溶液でもオキシダントを発生できるものの効率およびエネルギー消費量が直接酸化処理と比較して2、3桁性能が劣るために実用的ではない。BPAを含む環境ホルモンの連続処理実験では除去率は90～96%程度であり完全に除去することが困難であることがわかる。⁵⁾

1.3.4 植物を利用した分離技術⁶⁾

環境に対する負荷が低く、低濃度の物質を処理できる技術として注目され、有害化学物質による土壌汚染の分野で盛んに研究がされている。水域における研究としては数種類の水生植物による重金属や環境ホルモン物質の報告がある。日本各地の水域に群生しているアナカリスを用いた水中からのBPAの除去が検討されている。アナカリスは体表面への付着と体内で除去する特性があることが認められたが、700 µg/kgの濃度のBPAの除去率は30%程度である。処理時間は4時間程度であるが、完全除去が困難であること、生体を利用した処理方法なので安定的に用いることが困難であるなどの問題点がある。

以上のように、吸着法、逆浸透法ともに濃度が平衡状態になると物質の移動が無くなることから低濃度物質の分離ができなくなること、電解酸化法のうち直接酸化処理では

低濃度物質の処理は処理効率が悪く、間接酸化処理では消費エネルギーが非常に大きいこと、植物を利用した分離技術は除去効率が低く、生体に依存しており安定した処理能力が得られないという問題がある。これらに代わる方法の技術開発が望まれる。本研究の意義はこの点にあると考えている。

1.4 ユニマーミセルの機能化

ユニマーミセルの応用の多くは、DDS のようにミセルを形成するポリマー単体での応用がほとんどであるが、本研究が目指す分離材としての応用では、さらなる機能化が必要である。その一つは、本研究のベースとなる基材へのグラフトであろう。この方法は、ポリマーとしての特性を失うことなくポリマーが再利用できることから工業的応用にとっては非常に重要な技術と考えられる。以下では、既往のグラフト方法とその特徴についてまとめる。

1.4.1 放射線グラフト重合³³⁾

放射線グラフト重合法は照射条件より、同時照射法、空気中前照射法、真空中前照射法に分類される。同時照射法とは幹ポリマーとモノマーとを共存下で照射する重合法であり、基材からポリマーが成長せずに、溶液中で重合がおこり、純粋なグラフトポリマーを得ることが困難である。しかし、モノマーが基材内部まで拡散せずに表面近傍で重合がおこるために、表面のみの改質に適した重合法であるといえる。空気中前照射法は、空気中でポリマーに放射線を照射した後、モノマーを接触させることでグラフトする方法である。その開始種は、ポリマー中に放射線照射で発生した炭素ラジカルに酸素が反応して生成したペルオキシド基であり、熱により酸素ラジカルとなる。一般に炭素ラジカルよりも酸素ラジカルは高活性であり反応性が高い。また、酸素のポリマーへの拡散の影響を受けて表面改質に適する。一方、真空中前照射法は、空気中雰囲気代わりに真空中で照射を行う重合法であり、その開始手は炭素ラジカルであり酸素の拡散の影響が無いので真空中前照射法よりも、内部まで改質することが可能である。ある程度厚みがあり、多孔質の基材を用いる場合には、比較的内部まで改質できる放射線グラフト重合法は適していると考えられる。

1.4.2 光グラフト重合法³³⁾

光グラフト重合法は、放射線と比較してエネルギーが低いUV光を用いるので透過性が低く表面の改質に適する。この重合法は基本的には、光で幹ポリマー分子上にラジカルを形成する方法、増感剤を通じて幹ポリマー上にラジカルを形成する方法、光を吸収する活性基を持つ幹ポリマーを利用する方法がある。しかし、表面改質を意図した場合には、重合法の普遍性から、増感剤を通じて幹ポリマー上にラジカルを形成する方法が用いられる。増感剤はそれ自身、光を吸収して幹ポリマーにエネルギーを与え、励起させるか、あるいは増感剤自身、または共存分子が幹ポリマーを攻撃して幹ポリマーラジカルを生成するかのいずれかによる。一方、幹ポリマーの分解を防ぐために、波長は300 nm以上が主に用いられる。増感剤を用いる光グラフト重合法は、増感剤の共存の仕方で2つの方法がある。その1つは、ポリマー中に増感剤を含浸させる方法、もう1つは、溶液中に添加してグラフト重合する方法である。前者では、内部で均一にグラフト重合が起こるので、表面改質法としては適応性を欠く。それに対して後者は、増感剤が幹ポリマー表面を通じて攻撃するので、表面改質には適しているが、溶媒回収の問題があり、工業的には用いることが困難といえる。

1.4.3 プラズマ重合法³⁴⁾

プラズマとは、気体原子もしくは分子が適当なエネルギーによって励起し、電子を放出することで正イオンとなり、できた電子と正イオンがほぼ等しい密度となって、全体の電荷はニュートラルな状態にあるもののことである。電離により発生した電子、正イオン対は短時間のうちに再度結合し、中性原子や分子に戻る。この時エネルギーの一部が、電磁波、再結合粒子の運動エネルギー、分子の解離エネルギーとして消費される。このようにプラズマ重合は容易にラジカルが生成するので、基材に対するグラフト重合によって高分子材料の改質・修飾、機能化に用いられている。例えば、多機能性分離膜³⁵⁾やDDS³⁶⁾などが挙げられ、今後ますます活発になることが予想される³⁷⁾。プラズマを利用したグラフト法としては、モノマーの気体を基材に送りながらプラズマ重合する方法と基材のみあらかじめプラズマ照射し、次いでモノマー（気体また液体）と接触さ

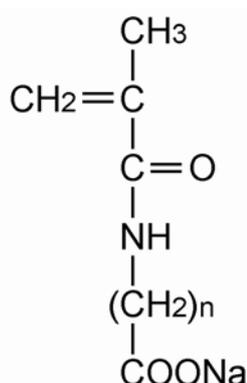
せ重合させる方法がある。前者の手法では架橋高分子が薄膜上に直接グラフトされる。このときプラズマ照射条件あるいは重合条件によりグラフト量の調整が可能である。後者の手法では、プラズマ照射位置を変えることで基材の処理状態が変化し、これに伴ってポリマーのグラフト状態が変化することが知られており処理対象物をコイル中心におく direct plasma とコイル中心から離しておく remote plasma が検討されている^{38,39)}。Direct plasma で処理した場合は基材へのポリマーのグラフトは容易であるが、エッチングにより部分的にグラフトされない箇所ができ不均一になりやすいという特徴がある。一方、remote plasma で処理した場合は基材に均一にポリマーがグラフトされやすいがグラフトに時間がかかるという問題がある³⁸⁾。

以上のことから、いずれも固体の表面改質に用いることができるが装置の規模やコスト、作業性等を考慮するとプラズマ重合が優れていると判断し、プラズマ重合を採用した。また、グラフトに要する時間を考慮して direct plasma を用いることとした。

1.5 本研究の目的

本研究では pH に応答してユニマーミセルの形成・崩壊が起こるポリマーとして、親水性成分と疎水性成分のランダム共重合ポリマーを検討した。親水性成分にはこの種の研究で従来から用いられている NaAMPS を用いた。また、疎水性成分として Yusa らの研究では acrylamide 誘導体を用いられたが、実用化も見据えて工業製品の供給がある methacrylamide 誘導体で検討を行った。側鎖のメチレン基数の異なる 3 種類の methacrylamide 系の化合物、すなわち 12-methacrylamidododecanoic acid (MmD)、8-methacrylamidooctanoic acid (MmO) および 6-methacrylamidohexanoic acid (MmH) のナトリウム塩 (NaMmD, NaMmO および NaMmH) を用いた。図 1-6 にこれらの構造を示す。NaMmD は既製品があるが、MmO および MmH については本研究で新たに合成した。NaAMPS とこれらの 3 種類の疎水性成分とのランダム共重合ポリマーを合成し、pH や共重合割合に対する特性評価をするとともに、これらの共重合ポリマーをプラズマ開始重合で支持体に固定し、代表的な内分泌攪乱化学物質であるビスフェノール A の吸着特性を検討した。疎水性成分の側鎖のメチレン基数が異なると、前述のように末端のカルボキシル基のプロトン化が起こる pH が異なることから吸着特性も変化すると考え

られる。特に、低濃度の分離には、疎水性ドメインが安定的な吸着サイトとして作用することが必須であることから、このことを確認すると共に、ミセル内部への取込み量を定量的に評価する方法を開発し、これを用いて側鎖のメチレン基数の影響を検討した。また、支持体には polypropylene (PP) 製不織布や polyethylene vinyl acetate (PEVA) 製多孔性支持体を用いた。



n = 11 Sodium 12-methacrylamidododecanoate (NaMmD)

n = 7 Sodium 8-methacrylamidooctanoate (NaMmO)

n = 5 Sodium 6-methacrylamidohexanoate (NaMmH)

図 1-6 NaMmD、NaMmO および NaMmH の構造式

1.6 本論文の構成

以下に本論文の構成と各章の概要を示す。

第 1 章「緒論」

研究の背景、既往の研究、本研究の目的について述べた。

第 2 章「ユニマーミセルを形成する pH 応答型ポリマーの特性評価」

側鎖のメチレン基数が異なる疎水性成分、MmD、MmO および MmH のナトリウム塩と NaAMPS との共重合ポリマー、poly(NaAMPS-co-NaMmD)、poly(NaAMPS-co-NaMmO) および poly(NaAMPS-co-NaMmH) のカルボン酸の pH に対する解離挙動、およびミセル形成や崩壊の挙動について述べた。なお、MmD は既製品であるが、MmO および MmH

は本研究で合成した。

第3章「PP 不織布にグラフトした poly(NaAMPS-co-NaMmD)による BPA の吸着特性」

PP 不織布を支持体として NaAMPS と NaMmD の共重合ポリマー、poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした吸着材のビスフェノール A の吸着挙動について述べた。ここでは主に、吸着量の pH 依存性を NaMmD のプロトン化の観点から明らかにした。また、ミセルの疎水性マイクロドメインへの取込み量の測定方法を開発すると共に、取込み量の増加には pH の変化速度が重要なことを明らかにした。

第4章「poly(NaAMPS-co-NaMmD)を PEVA 多孔体にグラフトした吸着材による BPA の吸着特性」

PEVA 多孔性支持体に NaAMPS と NaMmD の共重合ポリマー、poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトし、これに所定の pH の BPA 水溶液を透過させた時の BPA の吸着特性について述べた。また、NaAMPS と NaMmD の共重合比の影響についても述べた。ここでは主に、pH が低くなるとミセル形成が素早く起こり、この場合にはミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取込み量が低下する、すなわち一旦ミセルが形成されると疎水性マイクロドメインへの BPA の侵入が難しいことを明らかにした。また、BPA の吸着量は疎水性成分の NaMmD の割合が多いほど多くなったが、ミセルの疎水性マイクロドメインへの取込み量は NaAMPS と NaMmD の割合が同じ時に多くなることを明らかにした。

第5章「PEVA 多孔体にグラフトした pH 応答型ポリマー-BPA 吸着特性に及ぼすポリマー中の疎水性成分の側鎖のメチレン基数の影響」

PEVA 多孔性支持体に NaAMPS と NaMmO または NaMmH の共重合ポリマー、poly(NaAMPS-co-NaMmO)および poly(NaAMPS-co-NaMmH)をグラフトした場合の BPA 吸着特性を述べた。ここでは主に、これらの共重合ポリマーをグラフトした場合には、pH がほぼ中性領域でこれらの疎水性成分のカルボン酸のプロトン化が起こるために、吸着量も pH がほぼ中性領域で最大となること、poly(NaAMPS-co-NaMmH)の場合は疎水性成分のメチレン基数が少なくミセルを形成できないために BPA を安定的に保持できないことを見いだした。

第 6 章「総括」

全体のまとめおよび今後の展望を述べた。

参考文献

- 1) 松井三郎；資源処理技術, **42** (2) (2000) 103–109
- 2) 岩井重久；廃水・廃棄物処理 廃水編, 講談社 (1977) 398–447
- 3) 長迫 直, 緒方智成, 栗原清二, 野中敬正；ネットワークポリマー **28** (2) (2007) 76–89
- 4) G. Jrimm, D. Bessarabov, R. Sanderson, *Desalination* **115** (3) (1998) 285–294
- 5) 榊原 豊；環境技術 **33** (8) (2004) 285–294
- 6) 古賀智之, 池田駿介, 大澤和敏, 金井康一；水工学論文集 **50** (2006) 1093–1098
- 7) 芳倉太郎；生活衛生 **41** (5) (1997) 161–173
- 8) 王建中；生産研究 **48** (3) (1996) 139–145
- 9) S. Yusa, Y. Shimada, Y. Matsuzaki, T. Yamamoto, Y. Morishima, *Macromol.* **36** (2003) 4208–4215
- 10) 遊佐真一；高分子論文集 **61**(8) (2004) 399–407
- 11) M. Liu, K. Kono, J. M. J Frechet, *J. Controlled Release* **65** (2000) 121–131
- 12) X. Pang, L. Zhao, M. Akinc, J.-K. Kim, Z. Lin, *Macromol.* **44** (2011) 3746–3752
- 13) T. Satoh, *Soft Mastter* **5** (2009) 1972–1982
- 14) K.R. Kumar, D. E. Brooks, *Macromol. Rapid Commun.* **26** (2005) 155–159
- 15) I. In, H. Lee, S.-Y. Kim, *Macromol. Chem. Phys.* **204** (2003) 1660–1664
- 16) M. Maniruzzaman, S. Kawaguchi, K. Ito, *Macromol.* **33** (2000) 1583–1592
- 17) H. Yamamoto, I. Tomatsu, A. Hashizume, Y. Morishima, *Macromol.* **33** (2000) 7852–7861
- 18) H. Yamamoto, Y. Morishima, *Macromol.* **32** (1999) 7469–7475
- 19) 緒方直哉, 寺野稔, 由井伸彦；機能性超分子, シーエムシー出版 (2003) 161–166
- 20) M-C. Jones, M. Ranger, J.C. Leroux, *Bioconjugate chem.* **14** (2003) 774–781
- 21) S. Luo, M. C. Han, Y. H. Cao, C.X. Ling, Y. Y. Zhang, *Colloid Polymer Sci.* **289** (2011) 1243–1251
- 22) C. Tu, L. Zhu, F. Qiu, D. Wang, Y. Su, X. Zhu, D. Yan, *Polymer* **54** (2013) 2020–2027

- 23) Y. Bao, G. Shen, H. Liu, Y. Li, *Polyme* **54** (2013) 652–660
- 24) S. You, Q. Cai, K. Mullen, W. Yang, M. Yin, *Chem. Commn.* **50** (2014) 823–825
- 25) Y. Morishima, S. Nomura, T. Ikeda, M. Seki, M. Kamachi, *Macromol.* **28** (1995) 2874–2881
- 26) S. Yusa, A. Sakakibara, T. Yamamoto, Y. Morishima, *Macromol.* **35** (2002) 5243–5249
- 27) S. Yusa, A. Sakakibara, T. Yamamoto, Y. Morishima, *Macromol.* **35** (2002) 10182–10188
- 28) F. Sakai, G. Chen, M. Jiang, *Poly. Chem.* **3** (2012) 954–961
- 29) I. Bautista-Toledo, M. A. Ferro-Gracia, J. Rivera-Utrilla, C. Moreno-Castilla, F. J. Vegas Frenandez, *Environ. Sci. Technol.* **39** (2005) 6246–6250
- 30) 年次統計資料（石油化学製品の生産），石油化学工業協会
- 31) 安原昭夫；環境技術 **31** (1998) 234–235
- 32) 荒木満美子；表面化学 **23** (7) (2002) 437–442
- 33) 井手文雄: 高分子表面改質, 近代編集社(1987) 3–12
- 34) 長田義仁：プラズマ重合, 東京化学同人 (1986)
- 35) M. Alexander, Y. Bor, K. S. Ravichandran, M-L. Hammarskjold and D. Rekosh, *JOURNAL OF VIROLOGY* **78** (4) (2004) 1685–1696
- 36) Y. Yamamoto, Y. Tsutsumi, T. Mayumi, *CURRENT DRUG TARGETS* **3**, 2 (2002) 123–130
- 37) L. Liang, MK Shi, VV Viswanathan, LM Peurrung, JS Youg, *J. Membr. Sci.* **177** (2000) 97–108
- 38) C. Wang, J-R. Chen, *Appl. Surf. Sci.* **254** (2008) 2882–2888
- 39) N. Inagaki, S. Tasaka, S. Shimada, *J. Appl. Polym. Sci.* **79** (2001) 808–815

第2章

ユニマーミセルを形成する pH 応答型ポリマーの特性評価

2.1 はじめに

pH応答型ミセル形成ポリマーは親水性成分のNaAMPSと比較的長い疎水性側鎖の末端にカルボキシル基を持つ疎水性成分、すなわちアクリルアミドアルキルカルボン酸のナトリウム塩からなるが、第1章で述べたように、ミセル形成が起こるpHは疎水性成分のアクリルアミドアルキルカルボン酸の疎水性側鎖の長さ、すなわちメチレン基の数に依存することが知られている¹⁾。そこで、本章では疎水性成分中のメチレン基の数の異なるモノマーを合成し、これらとNaAMPSとの共重合ポリマーについて、カルボン酸の解離挙動、ミセルの形成・崩壊が起こるpH、生成ミセルの大きさなどに及ぼす疎水性成分中のメチレン基の数の影響について検討した。なお、本研究では、アクリルアミドアルキルカルボン酸に代わってメタクリルアミドアルキルカルボン酸を用いることとし、側鎖メチレン基の数が異なる 12-methacrylamidododecanoic acidのNa塩(NaMmD)、8-methacrylamidooctanoic acidのNa塩(NaMmO)、および 6-methacrylamido-hexanoic acidのNa塩(NaMmH)を用意した。NaMmDは既に市販品 (KJケミカルズ (株)) があることから、ここではNaMmOとNaMmHを合成した。図2-1に、これらの疎水性成分とNaAMPSとの共重合ポリマーの構造を示す。

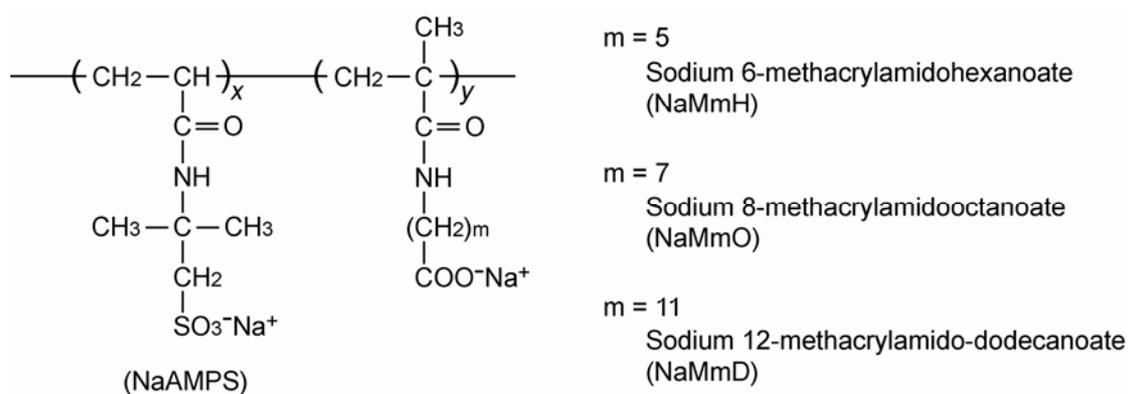


図2-1 側鎖のメチレン基数の異なる疎水性成分と NaAMPS との共重合ポリマーの構造

2.2 実験方法

2.2.1 疎水性成分 MmO および MmH の合成

MmOおよびMmHは、Kaoら^{2,3)}の 6-aminohexanoic acidをacryloyl chlorideと反応させて 6-acrylamidohexanoic acidを合成する方法を参考にして、それぞれ 8-aminooctanoic acidおよび 6-aminohexanoic acidをmethacryloyl chlorideと反応させることで合成した。図 2-2 に合成スキームを示す。合成手順の詳細は以下の通りである。

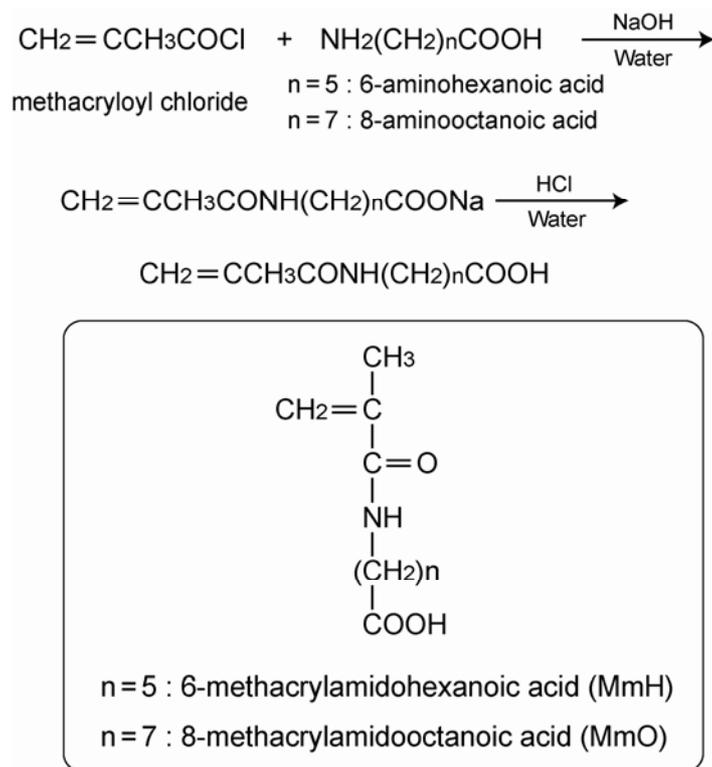


図 2-2 MmO および MmH の合成スキーム

MmOの合成 合成手順は反応工程と抽出工程からなる。反応工程では、まず滴下ロート、温度計を取り付けた 200 mL三口フラスコに蒸留水 84.1 gを入れ、氷浴を用いて内部液温度を 3~5 °Cに調節した。このフラスコに水酸化ナトリウム（関東化学（株）、特級） 3.70 g (0.093 mol)を投入し、マグネチックスターラで攪拌して完全に溶解させた。これに 8-aminooctanoic acid（Alfa Aesar、99%） 7.33 g (0.046 mol)を加え、マグネチックスターラで攪拌して完全に溶解させた。これにさらにmethacryloyl chloride（保土谷化学工業（株）、特級） 4.83 g (0.046 mol)を 30 分間かけ間欠的に滴下し、4 時間反応させた。その間、混合液の温度を 5 °Cに保持した。以上の手順によって生成したMmOを含む溶液が得られる。

次に、抽出工程では、反応後の混合液に 1/2 N 塩酸を加えて溶液の pH を 3 に調整することで MmO が析出した懸濁液を得た。MmO の結晶化を促進するために、この懸濁液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 24 時間以上静置した。この操作によって懸濁液全体が固化する。次に、固化した懸濁液を $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ で徐々に解凍し、残存する白色固形物(MmO)を濾過して回収した。最後に、得られた白色固形物を $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ の蒸留水で洗浄した後に、真空乾燥機を用いて $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥して精製した MmO を得た。

MmHの合成 基本的な手順はMmOの合成の場合と同様である。反応工程ではMmOの場合と同様に、まず滴下ロート、温度計を取り付けた 200 mL三口フラスコに蒸留水 79.48 gを入れ、氷浴にて内部液温度を $3\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ に調節した。このフラスコに水酸化ナトリウム（関東化学（株）、特級） 5.20 g (0.13 mol)を投入し、マグネチックスターラで攪拌して完全に溶解させた。これに 6-aminohexanoic acid（東京化成工業（株）、1 級） 8.53 g (0.065 mol)を加え、マグネチックスターラで攪拌して完全に溶解させた。これにさらにmethacryloyl chloride（保土谷化学工業（株）、特級） 6.74 g (0.065 mol)を 30 分間かけ間欠的に滴下し、4 時間反応させた。その間、混合液の温度を $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ に保持した。

抽出工程では、MmO の場合と同様に反応液に 1/2 N 塩酸を加えて溶液の pH を 3 に調整することで MmH が析出した懸濁液を得たのち、この懸濁液を分液ロートに移し、等量の酢酸エチルを用いて MmH の抽出操作を行った。同様の操作を 3 回行った後に酢酸エチル相を取り出し、エバポレーターを用いて 30 g 程度に濃縮した。次に、この濃縮溶液を $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で 24 時間以上静置して結晶化を促進させ、白色固形物を生成させた。この白色生成物を濾過し、回収した白色固形物を真空乾燥機により $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ で減圧乾燥して MmH を得た。

合成したMmOおよびMmHの分析方法 以下の分析方法を用いて合成したMmHおよびMmOの構造の同定および性状の確認を行った。

(a) $^1\text{H-NMR}$ スペクトルの測定

CDCl_3 中で $^1\text{H-NMR}$ スペクトル (JEOL, JNM-LA400, 400 MHz) を測定し、合成したMmOおよびMmH中の各プロトンのケミカルシフトと数を測定した。

(b) CHN 元素分析

CHNコーダーMT-5（（株）ヤナコ）を用いて元素分析によりCHNの含有量を測定し

た。なお、燃焼時に発生する炭酸ナトリウム塩を抑制する目的で、助燃剤に WO_3 を使用した。

(c) 分子量の測定

GC-MS-Q P505 A（島津製作所（株））、column : DB-1、detector : CI を用いて分子量を測定した。

(d) FT-IR スペクトルの測定

KBr を用いて薄膜にした試料の赤外吸収スペクトルを測定し、アミド基の生成の有無を確認した。

(e) 純度の測定

HPLC（LC-10、島津製作所（株））を用いて、RI 検出器によるピークの面積比から純度を算出した。分析条件を表 2-1 に示す。

表 2-1 HPLC 分析条件

Column name: Mightysil RP-18
Column size: 250 × 4.6 I.D. mm
Eluent: CH_3OH (CH_3COOH 0.1%)
Flow rate: 0.5 mL/min
Temperature: 30 °C

(f) 融点の測定

合成した MmO および MmH の融点を融点測定器（model MP、（株）ヤナコ）を用いて測定した。

2.2.2 MmD、MmO、MmH および AMPS のナトリウム塩の調整

本研究で検討する pH 応答型共重合ポリマーの合成に必要な MmD、MmO、MmH および AMPS のナトリウム塩の調製は、Yamamoto⁴⁾ の用いた手法を参考に、メタノール中で等モルの水酸化ナトリウムと反応させることで行った。例として、MmD のナトリウム塩（NaMmD）の調整手順を以下に示す。また、反応式を図 2-3 に示す。

1 L の三角フラスコに MmD を 9.918 g (0.035 mol) を量り取り、これに水酸化ナトリウ

ムを 1.400g (0.035 mol)とメタノールを約 100 mL 入れて 30 °C の恒温水槽中で水酸化ナトリウムが完全に溶解するまで (およそ 3~4 時間) マグネチックスターラーを用いて連続的に攪拌した。反応後の溶液に diethyl ether を約 900 mL 加えて 2 時間ほど攪拌し、生じた白色沈殿物を吸引ろ過した。得られた白色固形物を真空乾燥して MmD のナトリウム塩(NaMmD)を得た。MmO、MmH および AMPS のナトリウム塩も同様の手順で調整した。

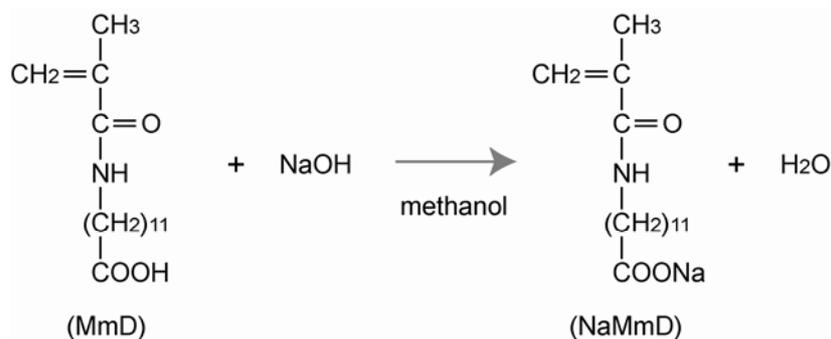


図 2-3 MmD の NaOH による中和反応 (NaMmD の調整)

2.2.3 疎水性成分 (NaMmD、NaMmO および NaMmH) と NaAMPS との共重合ポリマーの合成

NaMmD、NaMmO および NaMmH の各疎水性成分と NaAMPS との共重合ポリマーはラジカル重合法によって合成し、重合促進剤および重合開始剤にそれぞれ *N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine (TEMED, キンダ化学 (株)) および ammonium peroxydisulfate (APS, 関東化学 (株) 製) を用いた。表 2-2 に合成条件を示す。また、合成手順の概要は以下の通りである。NaAMPS、疎水性成分 (NaMmD、NaMmO あるいは NaMmH) と TEMED を 20 mL のメスフラスコにそれぞれ所定量はかり取り、溶媒として用いた水酸化ナトリウム水溶液 (pH 13) を標線まで加えてマグネチックスターラーを用いて攪拌し、モノマー溶液を調整した。また、APS を 5 mL のメスフラスコに所定量はかり取り、同様に pH 13 の水酸化ナトリウム水溶液を標線まで加えて開始剤溶液を調整した。なお、溶媒に pH 13 の水酸化ナトリウムを用いたのは後で示すように NaMmD、NaMmO あるいは NaMmH のプロトン化、すなわちカルボン酸ナトリウムがカルボン酸にイオン交換することを防ぐためである。次に、モノマー溶液および開始剤溶液を 3 時間高純度窒素でバブリングして溶存酸素を除去した後に、2 つの溶液をサン

プル瓶中で数十秒間混合・攪拌し、30 °C に設定した恒温水槽につけて 48 時間、重合した。合成反応終了後、透析膜（Cell Sep T3, Nominal MWCO : 12,000–14,000, Wall Thickness : 40 μm）を用いて、イオン交換水中で 7 日間透析を行って精製した。なお、イオン交換水は 24 時間毎に交換した。

表 2-2 共重合ポリマーの合成条件

Monomer	NaAMPS	105, 175, 245 mol/m ³
Co-monomer	NaMmD, NaMmO, or NaMmH	105, 175, 245 mol/m ³
Accelerator	TEMED	105, 175, 245 mol/m ³
Initiator	APS	2 mol/m ³

Synthesis temperature : 30 °C

Synthesis time: 18 h

Solvent : aqueous NaOH solution (pH 13)

合成した共重合ポリマーについては分子量および実際の共重合割合を測定した。分子量は、ゲル浸透クロマトグラフィー（GPC）によって測定した。測定条件を表 2-3 に示す。また、共重合割合は、元素分析による硫黄含有量から算出した。元素分析条件を表 2-4 に示す。

表 2-3 GPC 測定条件

カラム	GF-7M HQ (shodex)
溶離液	Boric acid 6.18 g/L と NaOH 2.08 g/L の 混合水溶液
カラム温度	40 °C
流速	0.5 mL/min
注入量	20 μm
検出器	RI

表 2-4 元素分析条件

燃焼システム	燃焼炉(SQ-10 型)、吸収ユニット(HSU-35 型)
燃焼管	セラミック製
燃焼炉温度	移動炉内 400→950 °C、10 分 固体炉内 1,200 °C、5 分
イオンクロマトシステム	ICA-2000 東亜 DKK (株) 製
カラム	Shodex IC SI-90 4E(4.0 mm I.D. × 250 mm)
溶離液	1.8mM Na ₂ CO ₃ -1.7mM NaHCO ₃
流速	1.2 mL/min
注入量	100 μL
吸収液	少量のH ₂ O ₂ 添加純水 (25 mL + 15 mL)
検出器	電気伝導度検出

2.2.4 NaMmD、NaMmO および NaMmH の pH に対する解離挙動の測定

前述のように、pH 応答型共重合ポリマーによるユニマーミセルの形成は、共重合ポリマー中の疎水性成分である NaMmD、NaMmO あるいは NaMmH のプロトン化 (-COONa → -COOH) によって起こる。そこで、このプロトン化が起こる pH を電位差自動滴定装置 (COM-1700、平沼 (株)) を用いて測定した。測定は、まず 0.5 wt% に調整したそれぞれのポリマー水溶液 (poly(NaAMPS-co-NaMmD)、poly(NaAMPS-co-NaMmO) および poly(NaAMPS-co-NaMmH)) の pH を水酸化ナトリウムを用いて約 13 に調整し、これに 0.25 N 塩酸水溶液を滴下して中和滴定曲線を測定した。これから NaMmD、NaMmO および NaMmH の側鎖末端カルボキシル基の解離挙動に及ぼす pH の影響を評価した。

2.2.5 ユニマーミセル形成の確認およびミセルの粒度分布測定

NaMmD、NaMmO あるいは NaMmH のプロトン化によってユニマーミセルの形成、すなわちポリマーコロイドの形成が起こると粒子がブラウン運動することで散乱光強

度が変化すると考えられる。そこで、pH 9 および 10 に調整した 0.5 wt% の poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)水溶液にグリーンレーザーを照射したときのチンダル光の観察を行った。さらに、動的光散乱式粒径分布測定装置 (DLS-100S, 大塚電子 (株) 製) を用いて、poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)、poly(NaAMPS-*co*-NaMmO)および poly(NaAMPS-*co*-NaMmH)の 0.1 wt%水溶液の散乱強度に及ぼす pH の影響を測定すると共に、個数平均粒度分布を測定した。測定試料は、まず水酸化ナトリウムを用いてこれらのポリマー水溶液の pH を約 10 に調整してポリマーを溶解させた後に、水酸化ナトリウムあるいは塩酸を用いて所定の pH に調整した。その後、孔径 0.45 μm フィルター (AcrodiscPSF、Pall Corporation) を用いて濾過したポリマー溶液を測定に用いた。

2.3 実験結果および考察

2.3.1 合成した MmO と MmH の構造確認

図 2-4 および 2-5 に MmO および MmH の ^1H NMR スペクトルを示す。MmO および MmH 中のプロトンのケミカルシフトは、それぞれ以下のものであった。また、図中に各ピークと構造中のプロトンとの関係を示す。

MmO: メチレン基 (CH_2) に由来するピークである δ 1.34-1.40 (m, 6H)、 δ 1.52-1.58 (m, 2H) および δ 1.61-1.67 (m, 2H)、カルボン酸およびアミド結合に隣接したメチレン基 (CH_2) に由来するピークである δ 2.33-2.35 (dd, $JJ = 5.6$ および 6.0 Hz, 2H) および δ 3.28-3.33 (m, 2H)、ビニル基 ($\text{CH}_2=\text{C}$) に由来するピークである δ 5.30 および δ 5.67 (s, 2H)、メチル基 ($=\text{C}-\text{CH}_3$) に由来する δ 1.94 (s, 3H)、アミド基 (N-H) に由来するピーク δ 5.80 (br, 1H) がそれぞれ観察された。

MmH: メチレン基 (CH_2) に由来するピークである δ 1.34-1.40 (m, 2H)、 δ 1.52-1.58 (m, 2H) および δ 1.61-1.67 (m, 2H)、カルボン酸及びアミド結合に隣接したメチレン基 (CH_2) に由来するピークである δ 2.33-2.35 (dd, $JJ = 5.6$ および 6.0 Hz, 2H) および δ 3.28-3.33 (m, 2H)、ビニル基 ($\text{CH}_2=\text{C}$) に由来するピークである δ 5.30 および δ 5.67 (s, 2H)、メチル基 ($=\text{C}-\text{CH}_3$) に由来する δ 1.94 (s, 3H)、アミド基 (N-H) に由来するピーク δ 6.03 (br, 1H) がそれぞれ観察された。

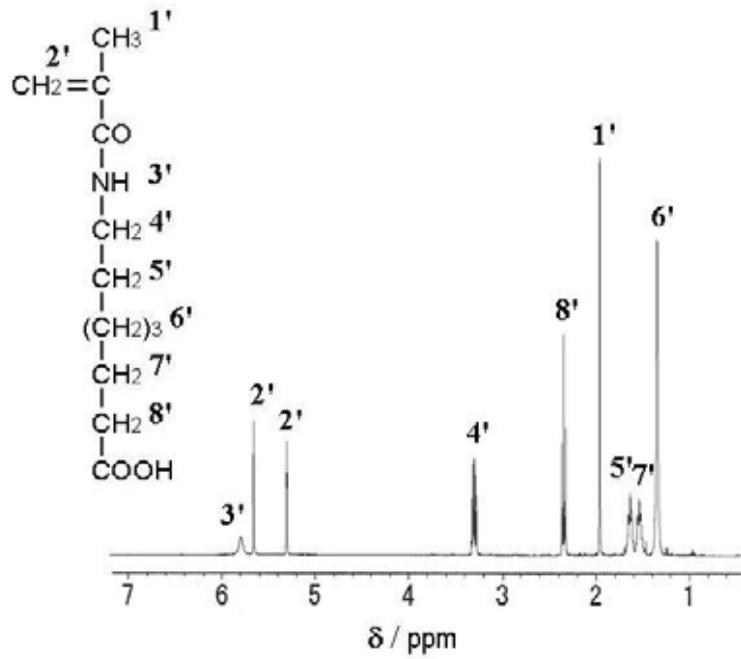


図 2-4 MmOの ^1H NMRスペクトル (CDCl_3)

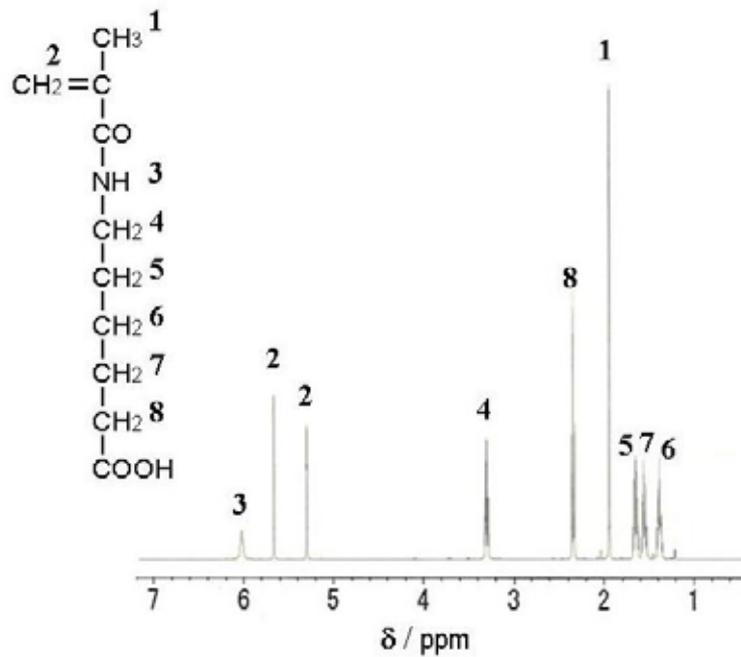


図 2-5 MmHの ^1H NMRスペクトル (CDCl_3)

図 2-6 および 2-7 にMmOおよびMmHのFT-IRスペクトルを示す。いずれもC=Oの伸縮振動 (1656cm^{-1})、C-Nの変角振動 (1536cm^{-1})、C-Nの伸縮振動 (1336cm^{-1}) が見られることからアミド基の生成が確認されたといえる。

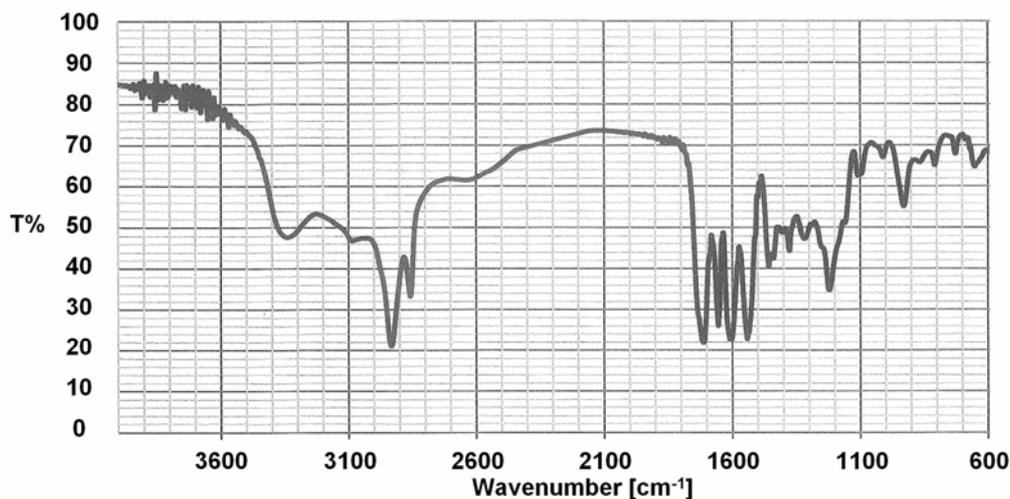


図 2-6 MmO の FT-IR スペクトル

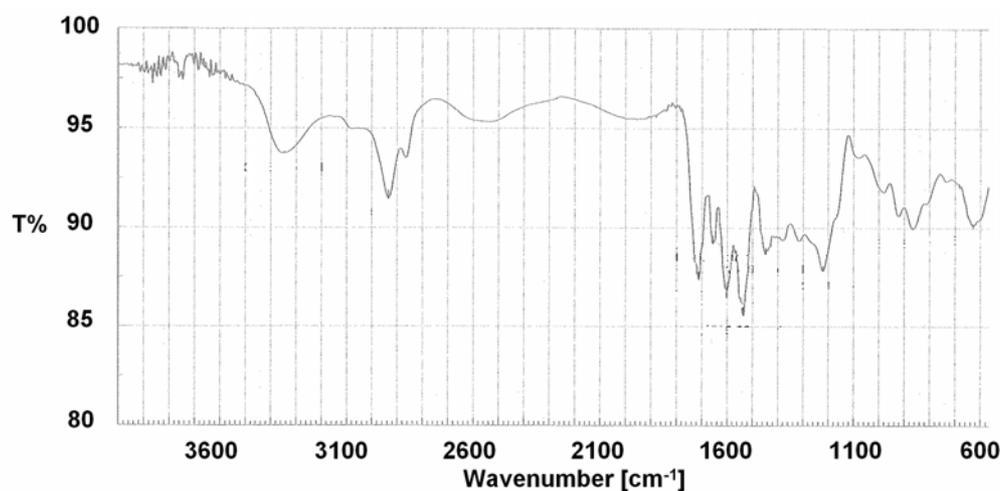


図 2-7 MmH の FT-IR スペクトル

表 2-5 にCHN元素分析結果、GC-MSによる分子量の測定結果、HPLCによる純度の測定結果、収率の測定結果および融点の測定結果を示す。CHN元素分析結果および分子量測定結果はほぼ理論値と一致しており、MmOおよびMmHが合成できたといえる。また、MmOおよびMmHの融点は、それぞれ 48 °Cおよび 51 °Cであった。収率は 70%程度と若干低い、純度は十分満足できる結果となっている。

以上の結果から、本研究では疎水性側鎖の長さの異なる MmO および MmH が期待通り合成できたといえる。

表 2-5 合成した MmO および MmH の元素分析、分子量、純度、収率
および融点の測定結果

	CHN 元素分析						分子量(GC-MS)		純度 [%]	収率 [%]	融点 [°C]
	理論値			分析値			理論値	分析値			
	C	H	N	C	H	N					
MmO	63.41	9.31	6.16	63.43	9.07	6.13	227	227	99	75	48
MmH	60.28	8.60	7.03	59.85	8.45	6.79	199	199	99	75	51

2.3.2 合成した共重合ポリマー (poly(NaAMPS-co-NaMmD)、poly(NaAMPS-co-NaMmO)および poly(NaAMPS-co-NaMmH)) の分子量と共重合比

表 2-6 に、合成した 3 種類の共重合ポリマー (poly(NaAMPS-co-NaMmD)、poly(NaAMPS-co-NaMmO)および poly(NaAMPS-co-NaMmH)) の GPC による分子量の測定結果と元素分析によって硫黄含有量から算出したそれぞれの共重合ポリマーの共重合比を示す。なお、それぞれの共重合ポリマーは 3 種類の共重合比で合成してある。分子量は約 50~80 万であり、疎水性成分の種類、共重合比による違いは特には見られなかった。また、いずれの共重合ポリマーも、NaAMPS の合成組成が仕込み組成よりもやや少ない傾向にあり、疎水性成分の種類による影響は明確ではなかった。これらの結果

表 2-6 共重合ポリマーの共重合割合および分子量

Monomer		Feed composition		Composition in polymer		$M_w \times 10^{-4}$ *1	M_w/M_n *2
A	B	[mol%]		[mol%]			
		A	B	A	B		
NaAMPS	NaMmD	70	30	54	46	66	2.6
		50	50	45	55	70	2.6
		30	70	18	82	46	2.0
NaAMPS	NaMmO	70	30	59	41	88	2.5
		50	50	43	57	79	2.2
		30	70	23	77	80	2.3
NaAMPS	NaMmH	70	30	65	45	76	2.4
		50	50	46	54	66	2.2
		30	70	27	73	48	2.2

*1: 元素分析測定結果 (硫黄含有率) より算出、*2: GPC により算出

から、疎水性成分の側鎖長は分子量および共重合比に対して影響を与えないことが確認できた。

2.3.3 疎水成分のプロトン化に及ぼす pH および共重合比の影響

図 2-8 に、共重合割合の異なる poly(NaAMPS-co-NaMmD)の滴定曲線を示す。縦軸は溶液の pH、横軸は滴下した 0.25 N の塩酸の量 [mL] を表しており、NaAMPS と NaMmD の共重合比 NaAMPS / NaMmD が、7/3、5/5 および 3/7 の 3 種類のポリマーについて示してある。いずれのポリマーも pH 12 付近までは塩酸の添加によって pH がゆっくりと減少し、その後 pH 9 付近まで急激に減少している。さらに塩酸を添加すると pH 5 付近までは再び緩やかに pH が減少している。pH 9 付近での急激な pH の低下は、溶液中の水酸化ナトリウムとの中和反応によると考えられ、pH 9 付近から pH 5 付近までの緩やかな pH の低下が NaMmD の疎水性側鎖末端のカルボキシル基のプロトン化(-COONa → -COOH) によると考えられる。また、この図から NaMmD のプロトン化は pH が約 9 付近で起こるが、NaMmD の共重合比が大きくなると、プロトン化が始まる pH は若干アルカリ側にシフトしているといえる。

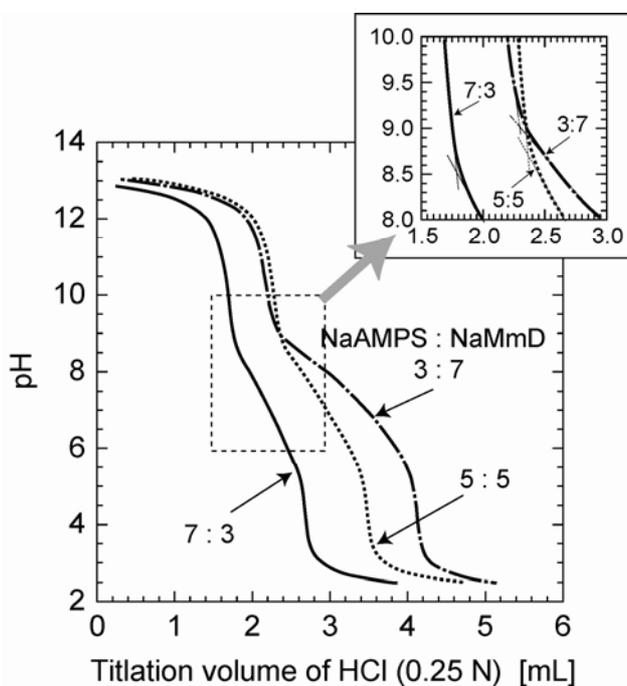


図 2-8 共重合組成の異なる poly(NaAMPS-co-NaMmD)溶液の滴定曲線

2.3.4 疎水成分のプロトン化に及ぼす疎水成分のメチレン基数の影響

図 2-9 に、疎水性成分中のメチレン基の数が異なる共重合ポリマー (poly(NaAMPS-co-NaMmD)、poly(NaAMPS-co-NaMmO) および poly(NaAMPS-co-NaMmH)) の滴定曲線を示す。いずれのポリマーも NaAMPS と疎水性成分の共重合比は 1 : 1 である。NaMmD を共重合したポリマーは NaMmD のプロトン化によって pH の変化が緩やかになる緩衝領域が pH 9 付近から見られたが、NaMmO および NaMmH を共重合したポリマーでは、緩衝領域が pH 7 付近へと低下している。これは、NaMmD と比較して短いアルキル鎖を持つ NaMmO および NaMmH は比較的強い酸性度を示すのでプロトン化が始まる pH が低下したと考えられる。

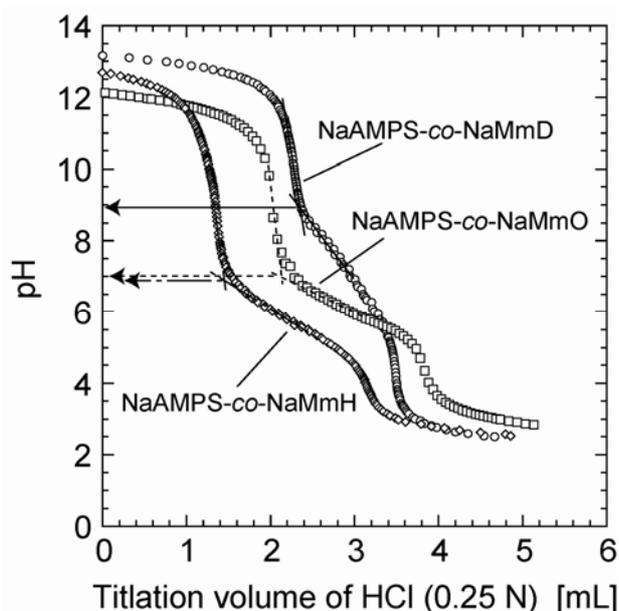


図 2-9 疎水性成分のメチレン基の数が異なる共重合ポリマー (poly(NaAMPS-co-NaMmD)、poly(NaAMPS-co-NaMmO) および poly(NaAMPS-co-NaMmH)) の滴定曲線

2.3.5 ミセルの形成と粒度分布測定結果

ミセル形成挙動に及ぼす poly(NaAMPS-co-NaMmD) の共重合比の影響 図 2-10 に共重合割合の異なる poly(NaAMPS-co-NaMmD) 溶液の動的光散乱強度の pH 依存性を示す。いずれの共重合組成のポリマーも pH 9~10 の間で光散乱強度の急上昇がみられ、この pH

以下の領域でポリマーコロイド、すなわちミセルが形成されると考えられる。図 2-11 に pH 9 および 10 に調整した poly(NaAMPS-co-NaMmD) 溶液のチンダル光の観察結果を示す。pH 10 ではチンダル光は見られないが、pH 9 では明確なチンダル光が観察されることからポリマーコロイド、すなわちミセルが形成されているといえる。また、先の図 2-10 に示したように、NaMmD の共重合比が大きくなると光散乱強度が大きくなることからポリマー密度の高いポリマーコロイド、言い換えれば明確な疎水性マイクロドメインの形成、あるいはポリマーコロイドの数の増加が考えられる。

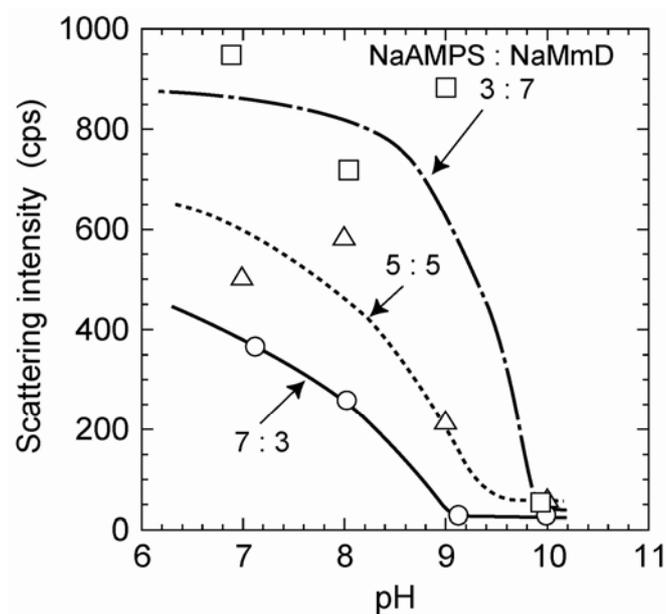


図 2-10 共重合組成の異なる poly(NaAMPS-co-NaMmD) 溶液の光散乱強度に及ぼす pH の影響

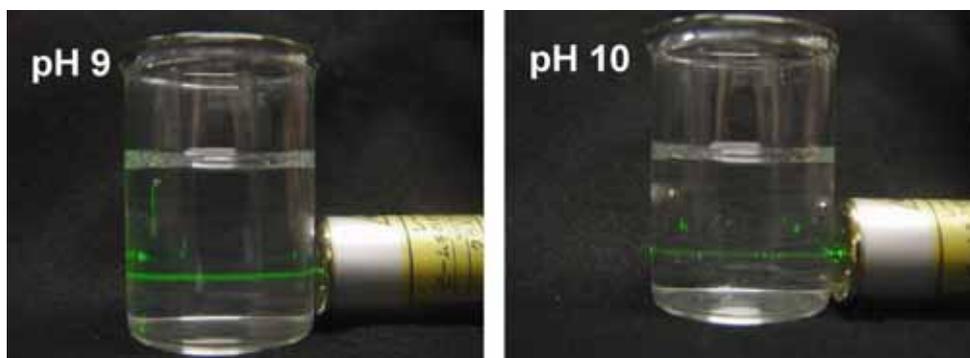


図 2-11 poly(NaAMPS-co-NaMmD) 溶液のチンダル現象

ミセル形成挙動に及ぼす共重合ポリマー中の疎水性成分の側鎖長の影響 図 2-12

に、疎水性成分の側鎖の長さが異なる共重合ポリマー (poly(NaAMPS-co-NaMmD)、poly(NaAMPS-co-NaMmO)およびpoly(NaAMPS-co-NaMmH)) 溶液の光散乱強度のpH依存性を示す。poly(NaAMPS-co-NaMmD) (共重合比 1:1) 溶液の場合は、ポリマーコロイドの形成による光散乱強度の上昇がpH 9 付近で見られるが、poly(NaAMPS-co-NaMmO)溶液の場合はpH 7 付近に低下している。このpHも 2.3.1 で説明したNaMmOの疎水性側鎖がプロトン化するpHに対応している。また、poly(NaAMPS-co-NaMmO)に比べてpoly(NaAMPS-co-NaMmD)の方が光散乱強度が大きい。この理由としては、疎水性側鎖の長いpoly(NaAMPS-co-NaMmD)の方が高密度のポリマーコロイドを形成している、言い換えれば明確な疎水性マイクロドメインを形成していることが考えられる。一方、NaMmHを共重合したpoly(NaAMPS-co-NaMmH)溶液の場合は、酸性領域でも散乱光をほとんど観測できなかった。これらの結果から、メタクリルアミドアルキルカルボン酸を共重合したポリマーの場合には、ポリマーコロイドの形成、すなわちミセルの形成には側鎖のメチレン基の数は7以上であることが必要といえる。

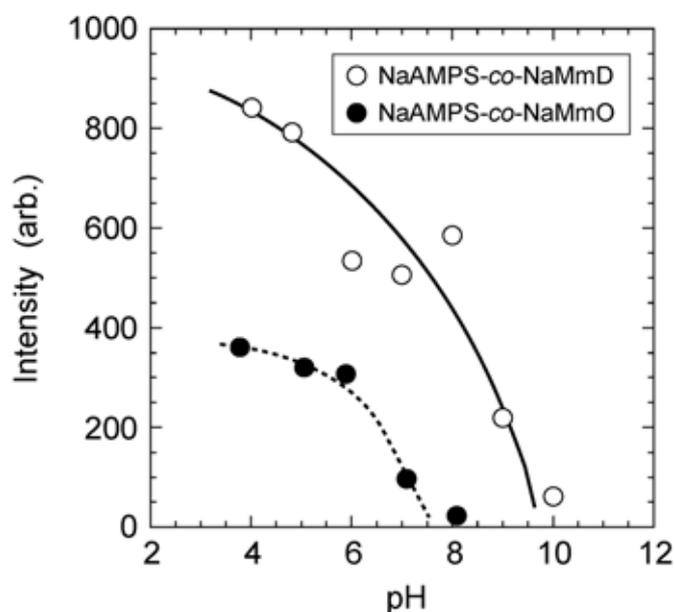


図 2-12 疎水性成分の側鎖長の異なる共重合ポリマー溶液の光散乱強度の pH 依存性

ポリマーコロイド (ミセル) の粒度分布 poly(NaAMPS-co-NaMmD)および

poly(NaAMPS-*co*-NaMmO) (ともに共重合比 1 : 1) が形成したポリマーコロイドの個数基準の粒径分布を図 2-13 に示す。溶液の pH は共に 6 である。poly(NaAMPS-*co*-NaMmD) の場合は、ポリマーコロイドの大きさは 5~10 nm に分布しており、poly(NaAMPS-*co*-NaMmO) の場合は 10~15 nm に分布している。共に粒度分布は広いが、遊佐ら¹⁾が報告しているユニマーミセルの粒径と同程度であることから、観測されたポリマーコロイドはユニマーミセル (単一高分子からなるミセル) であると考えられる。これらのポリマーの分子量は同程度にも関わらず poly(NaAMPS-*co*-NaMmO) の方がやや大きい。この理由としては、測定を行った pH 6 では NaMmD に比べて NaMmO のカルボン酸のプロトン化の割合が少なく、そのために疎水性相互作用による凝集力が弱く、結果としてミセル径が大きくなっていることが考えられる。

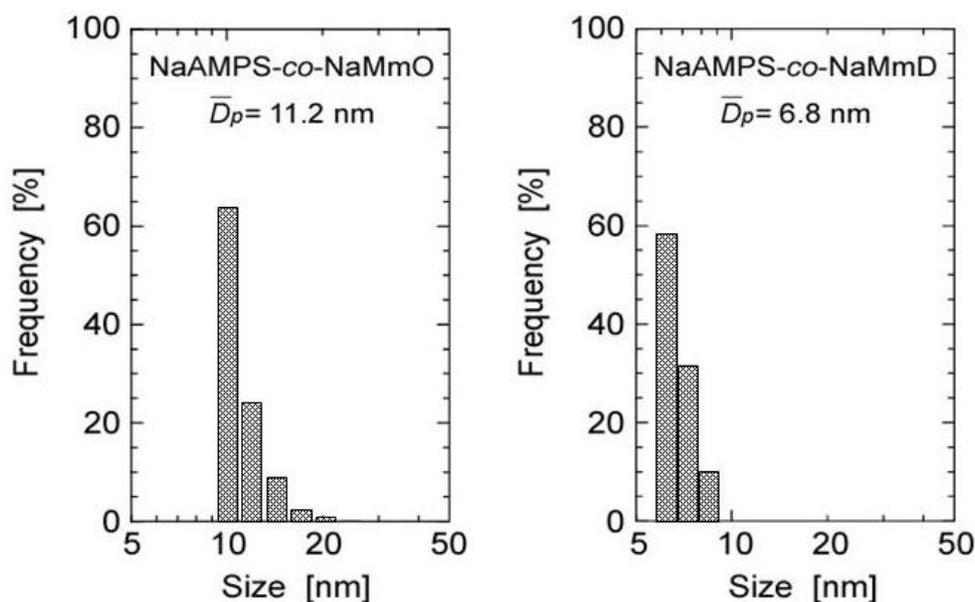


図 2-13 poly(NaAMPS-*co*-NaMmO) および poly(NaAMPS-*co*-NaMmD) が形成するポリマーコロイドの個数基準の粒度分布

2.4 まとめ

第 2 章「ユニマーミセルを形成する pH 応答型ポリマーの特性評価」で得られた知見を以下にまとめる。

1. 疎水性成分の側鎖長が異なる NaMmO および NaMmH を合成した。

2. 親水成分である NaAMPS と疎水成分である NaMmD あるいは NaMmO との共重合ポリマーは、pH スイングによって可逆的にユニマーミセルを形成することを確認した。
3. ユニマーミセルの形成は疎水性成分の側鎖の末端のカルボキシル基のプロトン化によって起こるが、プロトン化が起こる pH は疎水性成分の側鎖のメチレン基の数に依存し、poly(NaAMPS-co-NaMmD)の場合は pH が約 9 で、また poly(NaAMPS-co-NaMmO) および poly(NaAMPS-co-NaMmH)の場合は pH が約 7 でプロトン化が起こった。ただし、poly(NaAMPS-co-NaMmH)の場合はプロトン化が起こってもユニマーミセルの形成は起こらなかった。このことから、ユニマーミセルの形成にはある程度の疎水性側鎖のアルキル基の数が必要であり、NaAMPS とメタクリルアミドアルキルカルボン酸のナトリウム塩の共重合体の場合は側鎖のメチレン基の数が 7 以上であることが必要である。
4. poly(NaAMPS-co-NaMmD)および poly(NaAMPS-co-NaMmO)によって形成されるポリマーコロイド、すなわちユニマーミセルの大きさは、それぞれ 5~10 nm および 10~15 nm であり、疎水性成分の側鎖の長さが長い poly(NaAMPS-co-NaMmD)の方が大きかった。生成するユニマーミセルの疎水性ドメインの密度が異なる可能性がある。

参考文献

- 1) S. Yusa, A. Sakakibara, T. Yamamoto, Y. Morishima, *Macromolecules* **35** (2002) 10182–10188
- 2) E. C. Kao, M.A. B. M. Culbertson, D. Xie, *DentalMaterials* **12** (1996) 44–51
- 3) V.P.SHIBAEV, N. A. Plate, Ya. S. Freidzon, *J. Poly. Sci. Polym. Chem. Ed.* **17** (1979) 1655–1670
- 4) H. Yamamoto, Y. Morishima, *Macromolecules* **32** (1999) 7469–7475

第3章

PP 不織布にグラフトした poly(NaAMPS-*co*-NaMmD) による BPA の吸着特性

3.1 はじめに

第2章では、親水性成分であるNaAMPSと疎水性成分であるNaMmDあるいはNaMmOとの共重合ポリマーは、pHスイングによって可逆的にユニマーミセルを形成することを確認した。ユニマーミセルは単一ポリマー鎖から形成されるので、低分子の界面活性剤分子からなる多分子ミセルがもつ臨界ミセル濃度（CMC）がない¹⁾。すなわち、ポリマー濃度を低下させてもミセルを形成することができる。さらに、ミセル内部に取り込んだ疎水性物質を安定的に保持できるので低濃度の疎水性物質の除去の可能性がある。しかし、ポリマー単体を吸着剤として使用することは困難であるので、本章ではポリマーを基材に固定化することとし、基材としてポリプロピレン（PP）不織布を用いて、これにプラズマ重合開始法²⁾によりpH応答型ユニマーミセル形成ポリマーであるNaAMPSとNaMmDの共重合ポリマーpoly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトし、内分泌攪乱物質であるビスフェノールAの吸着特性を調べた。特に、pHおよびpoly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト量がBPA吸着量の吸着挙動へ及ぼす影響、およびBPA分子がpoly(NaAMPS-co-NaMmD)にどのように吸着しているかを調べた。さらに、pHをあらかじめ調整しておく場合と、pHを徐々に変化させる方法、すなわちpHの変化速度がBPAの吸着挙動へ及ぼす影響を調べた。

3.2 実験方法

3.2.1 PP不織布へのpoly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト方法

poly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフトに用いたプラズマ処理装置およびプラズマ開始重合の方法の詳細を以下に示す。

3.2.2 プラズマ処理装置

本研究では、高周波による無電極放電で低圧下のアルゴンガスを励起する非熱平衡（低温）プラズマ装置を用いた。図3-1および3-2に、本研究で作製したプラズマ重合装置の概略図および装置外観をそれぞれ示す。本装置は、周波数が13.56 MHz、出力を

0 – 300 W の範囲で可変できるプラズマ用高周波電源 (AX-300Ⅲ、アドテック (株))、電源出力の反射波を調節するマッチングユニットおよび銅製の誘導結合コイル (共にサムコ (株)) からなる。また、数～数十 Pa 程度の低圧にする必要があるため、真空排

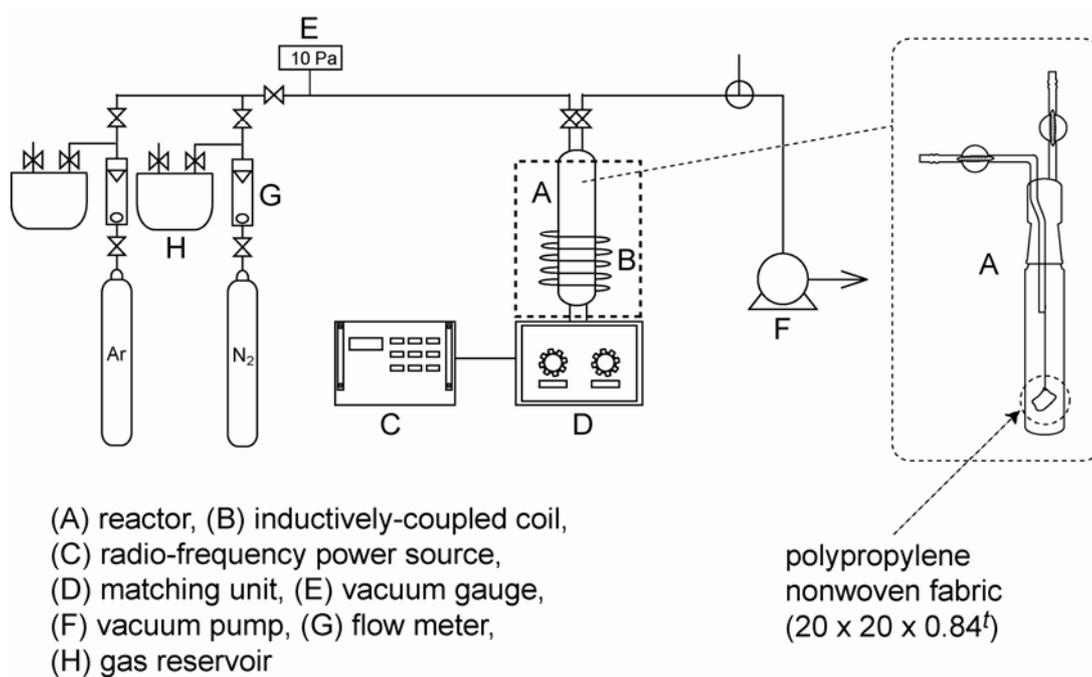


図 3-1 プラズマ重合装置の概略図

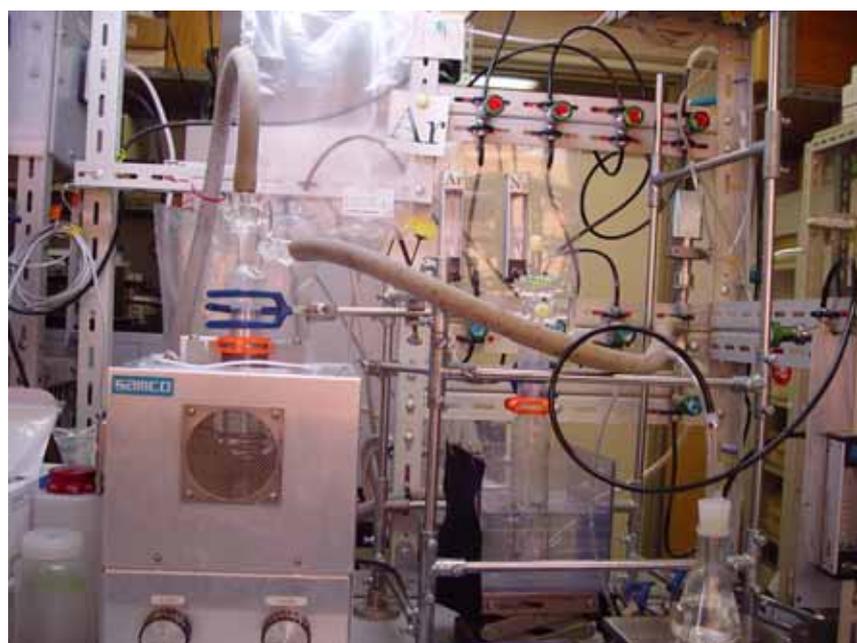


図 3-2 プラズマ重合装置の外観

気部に直結型油回転真空ポンプ（G-100D、アルバック機工（株））を用いた。また、圧力の測定にはピラニ真空計（大亜真空（株）製、TRP-10SP）を用いた。また、プラズマ照射の際には反応器内にアルゴンを導入し、プラズマ照射後は反応器内に窒素を導入する必要があるために、アルゴンと窒素それぞれに対して専用のガスラインと圧力調整のためのテドラーバッグを設けてある。

図 3-3 に、本研究で用いた反応器の概略図を示す。反応器はガラストラップ型の反応器であり、ガス導入口、モノマー溶液注入口およびガス排気口を設け、それぞれコックを取り付けてある。またガス注入口の先端には、支持体をガラス細管で吊り下げるための穴を開けてある。

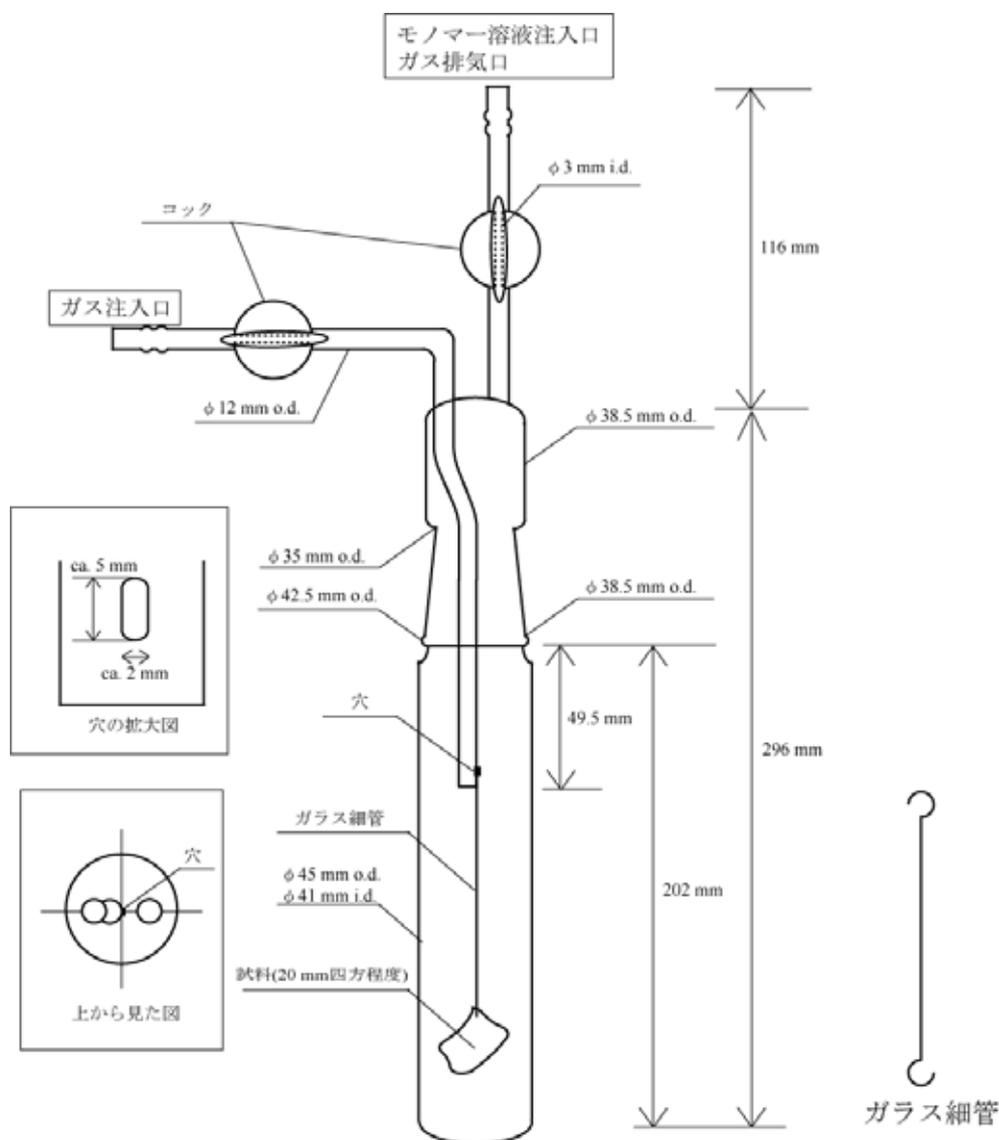


図 3-3 ガラストラップ型反応器の概略図

3.2.3 プラズマ開始重合方法による PP 不織布への poly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト方法

徳山ら²⁾のプラズマ重合開始法による *N*-isopropylacrylamide ゲルの PP 不織布へのグラフト方法を参考にして poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした。poly(NaAMPS-co-NaMmD) のグラフトに用いた PP 不織布は出光ユニテック製 (FW 2250、厚さ 0.82 mm) である。アセトンおよび蒸留水中に各 24 時間浸漬して洗浄し、50 °C の恒温乾燥機で乾燥させたものを用いた。まず、**図 3-3** に示したように、細く伸ばしたガラス細管で作製したフックを用いて PP 不織布 (25 × 25 mm) を反応器内に吊るし、真空ポンプを用いて反応器を減圧した。ここで、PP 不織布内部の空気を完全に除去することを目的に、一昼夜減圧を行った。その後、アルゴンガス用テドラーバッグ内にアルゴンを満たして、反応器内の減圧を一時的に中止し、テドラーバッグから反応器内にアルゴンガスを注入した後、再び減圧した。この操作を 3 ~ 4 回繰り返した後、10 Pa 程度の圧力に到達した時点でコイルに高周波を印加し、所定時間、支持体をプラズマ処理した。

図 3-4 に、プラズマ処理中の様子を示す。反応器内に白紫色のアルゴンプラズマが確認できる。なお、プラズマ処理は direct plasma で行った。

プラズマ処理後は反応器内を常圧に戻したが、この操作は、反応器の下流側のリークバルブを閉じ、あらかじめテドラーバッグ内に充填させておいた高純度窒素を反応器内に導入することで行った。その後、反応器内に約 500 mL/min の流量で高純度窒素を流しながら、あらかじめ高純度窒素で所定時間脱気しておいたモノマー溶液 (NaAMPS と NaMmD の混合溶液) を反応器下流側から注入した。その後、温度制御した恒温槽に反応器ごと移し、純窒素を 1 時間程度流した後、反応器の全てのコックを閉じて、窒素雰囲気下で所定時間重合反応を行った。なお、重合溶媒には、NaMmD のプロトン化を防ぐために、pH 13 の水酸化ナトリウム水溶液を用いた。

poly(NaAMPS-co-NaMmD) がグラフトされた PP 不織布は、純水に浸して 6 時間攪拌後、pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液に浸してさらに 6 時間攪拌した。これを 3 回繰り返して未反応モノマー等を除去した後、乾燥器で乾燥させた。

PP 不織布への poly(NaAMPS-co-NaMmD) のグラフト率は式(3-1)を用いて算出した。ここで、 ΔW [g-grafted amount/g-PP] は PP 不織布単位重量あたりのグラフト量、 W_g [g] は

poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)をグラフトした PP 不織布の乾燥後の重量、 W_0 [g]は poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)をグラフトする前の PP 不織布の重量である。

$$\Delta W = (W_g - W_0) / W_0 \quad (3-1)$$

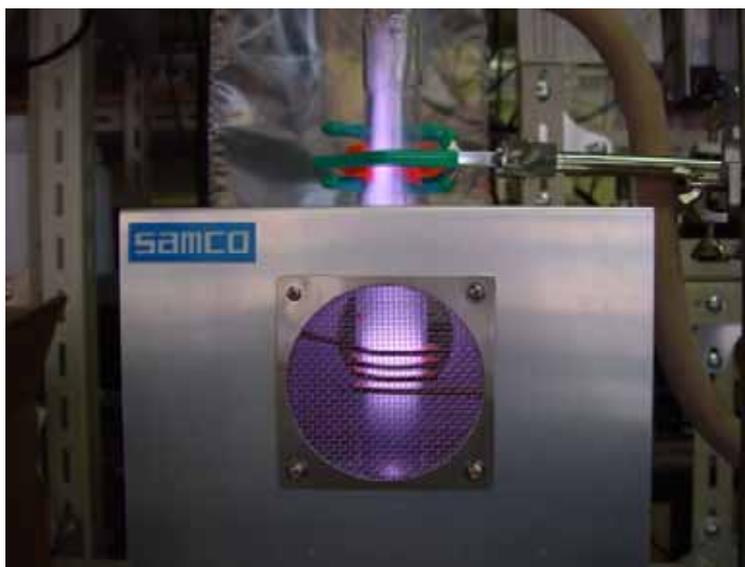


図 3-4 アルゴンプラズマ照射中の様子

なお、グラフトされ易さはモノマー溶液中のNaAMPSおよびNaMmDの濃度に影響されるようであったので、グラフト量に及ぼすモノマー濃度の影響を予め調べることにした。NaAMPSとNaMmDのモル比を固定し、総モノマー濃度を $250\text{--}560 \text{ mol/m}^3$ に変化させてグラフトを行った。この実験では反応時間を 70 時間とした。

3.2.4 BPA 吸着実験方法

3.2.4.1 繰り返し吸着試験

プラズマ開始重合法による poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)のグラフトでは、毎回同じ量の poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)をグラフトするのは困難である。そのため、poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)をグラフトした 1 つの PP 不織布を繰り返し使用して BPA の吸着に関する

様々な特性を調べる必要がある。そこで、繰り返し吸・脱着の可能性の確認を行った。ガラスサンプル瓶に、pH を約 7 に調整した濃度 10 mg/L の BPA 水溶液 20 mL を入れ、これに poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PP 不織布を浸した。なお、グラフトされている poly(NaAMPS-co-NaMmD) は最初はミセルを形成していない状態とするために、不織布をあらかじめ pH 約 11 の水酸化ナトリウム水溶液に 1 時間ほどつけておき、表面の水分を拭き取ったものを BPA 水溶液に入れた。サンプル瓶ごと恒温槽に浸し、マグネティックスターラーを用いて緩やかに攪拌しながら 25 °C で 12 時間保持した後、溶液中の BPA 濃度を分光光度計を用いて 225 nm の波長で測定した。吸着量は吸着前後の BPA 濃度から式(3-2)を用いて算出した。

$$q = (C_0 - C)V / m \quad (3-2)$$

ここで、 q [mg/g-polymer] はグラフトされている poly(NaAMPS-co-NaMmD) 単位重量当たりの吸着量、 C_0 [mg/m³] は初期の BPA 濃度、 C [mg/m³] は吸着後の溶液中の BPA 濃度、 V [m³] は溶液の体積、 m [g] はグラフトされた poly(NaAMPS-co-NaMmD) の重量である。

吸着後は、poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PP 不織布を再生する、すなわち吸着している BPA を完全に脱着させるために、pH 約 12 の水酸化ナトリウム水溶液 (約 50 mL) に浸して 1 時間攪拌した。その後、溶液を交換して、これを 3 回繰り返した後、再び pH 約 11 の水酸化ナトリウム水溶液 (約 50 mL) に 1 時間浸した。その後、最初の吸着実験と同じ条件で BPA の吸着を行い、吸着量の変化を調べた。

3.2.4.2 吸着速度の測定

前述の要領で予め pH 11 の水酸化ナトリウム水溶液に浸しておいた poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PP 不織布を pH 約 7 に調整した濃度 10 mg/L の BPA 溶液 20 mL を入れたサンプル瓶に浸した。このサンプル瓶を 30 °C の恒温槽に浸してマグネティックスターラーで緩やかに攪拌しながら所定時間毎に溶液をサンプリングし、溶液中の BPA 濃度を前述のように分光光度計を用いて測定した。測定後は試料溶液をサンプル瓶に戻した。この一連の操作から吸着量の経時変化、すなわち吸着速度を求めた。

3.2.4.3 BPA の吸着に及ぼすミセル形成の影響

poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布を pH 約 11 の水酸化ナトリウム水溶液に浸けてから BPA の吸着を行った場合と、pH 約 3 の塩酸につけた後に BPA の吸着を行った場合を比較した。吸着前の不織布の処理以外は同じであり、種々の pH に調整した BPA 溶液中での吸着量を測定した。吸着前に pH 約 11 の水酸化ナトリウム水溶液につけた場合ではポリマー鎖は伸張していると考えられる。一方、pH 約 3 の塩酸水溶液につけた場合はミセルの形成が起こっていると考えられる。この違いが吸着量におよぼす影響を調べた。

3.2.4.4 ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量の測定

poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布に前述の要領で BPA を吸着させた後、pH 4 の塩酸水溶液で洗浄し、これを同条件 (pH および濃度) の BPA 水溶液に浸して吸着させた場合と、pH 12 で洗浄した後、同様に BPA を再び吸着させた場合の吸着量を比較した。洗浄方法は各 pH の溶液約 40 mL に poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布を浸し、1 時間攪拌し、その後溶液を交換した。これを 3 回繰り返した。pH 12 で洗浄した場合にはミセルの崩壊が起こるので、吸着した BPA はほぼ脱着し、再び吸着させるとほぼ同じ量の BPA が吸着すると考えられる。一方、pH 4 で洗浄した場合には、ミセルの崩壊は起こらないので、ミセル中に取り込まれていない BPA、すなわちミセル周辺の疎水基との疎水性相互作用で吸着している BPA のみが脱着されると考えられる。したがって、両者の差がミセルの疎水性マイクロドメインに取り込まれたビスフェノール A と考えられる。このミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量がグラフト量、外部溶液濃度によってどのように変化するかを調べた。吸着量は前述の物質収支式から算出した。

3.2.4.5 BPA吸着量に及ぼすpHの変化速度の影響の測定

BPA の吸着、特にミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込みはミセルの形成速度に依存すると考えられる。そこで、pH を素早く変化させた場合と徐々に変化させた

場合の BPA の吸着量およびミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量を比較した。具体的な実験方法は以下の通りである。ガラスサンプル瓶に、pH 約 12 に調整した BPA 水溶液（濃度 2.5 mg/L）を 20 mL 入れ、これに poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布を浸した。なお、PP 不織布はこれまでと同様に、あらかじめ pH 約 11 の水酸化ナトリウム水溶液につけておき、表面の水分を拭き取ったものを入れた。1 時間ごとに溶液中の BPA 濃度を分光光度計で測定し、サンプル瓶に測定した溶液を戻した後、溶液の pH を測定した。その後、0.1 mol/L の塩酸水溶液をピペットを用いて 1 滴落とした。この一連の操作を溶液中の BPA 濃度の変化がなくなるまで繰り返した。その後、前述の方法でミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量を調べた。

3.3 実験結果および考察

3.3.1 PP 不織布への poly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト量に及ぼすモノマー濃度の影響

図 3-5 に重合時のモノマー濃度（NaAMPSとNaMmDの濃度の合計）とPP不織布への poly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト量の関係を示す。モノマー濃度が 700 mol/m³付近からPP不織布に対するグラフト量が増加している。これはモノマー濃度が高くなり、

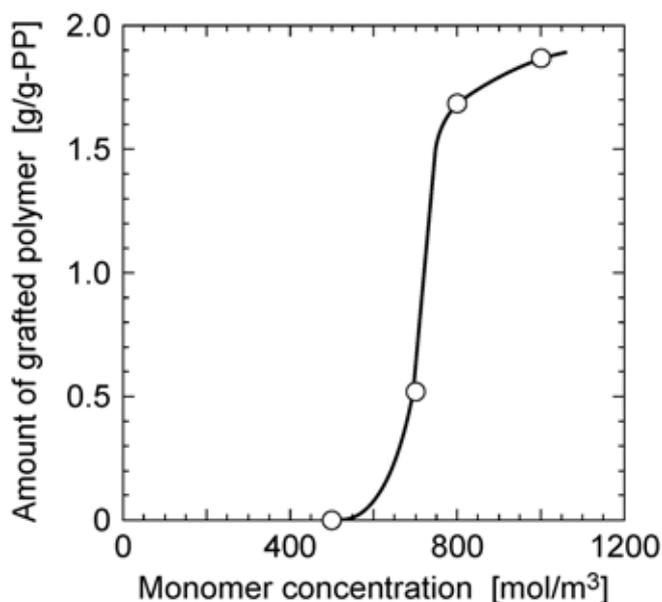


図 3-5 PP 不織布へのグラフト量のモノマー濃度依存性

PP不織布表面のラジカルおよびPP不織布表面上のポリマー成長末端のラジカルへのモノマーの衝突頻度が高くなったことが要因と考えられる。したがって、重合時のモノマー濃度によってPP不織布へのpoly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト量がある程度制御できる可能性があるが、グラフトを行うためにはモノマー濃度が 700 mol/m^3 以上あることが必要といえる。

3.3.2 BPA の繰り返し吸着試験結果

図 3-6 に poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布への BPA の繰り返し吸着試験の結果を示す。試験に用いた PP 不織布への poly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト量は 0.13 g/g-PP であった。また、BPA 濃度は 10 mg/L である。縦軸は poly(NaAMPS-co-NaMmD) 1 g 当たりの BPA 吸着量 $[\text{mg/g-polymer}]$ 、横軸は吸着回数を示す。2 回目の吸着量は 1 回目よりも減少しているが、2 回目以降はほぼ同じ量吸着している。したがって、poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布は繰り返し吸着実験に使用できることが確認された。実験に使用する poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布はこのようにして繰り返し吸着が可能であることを確認してから用いた。

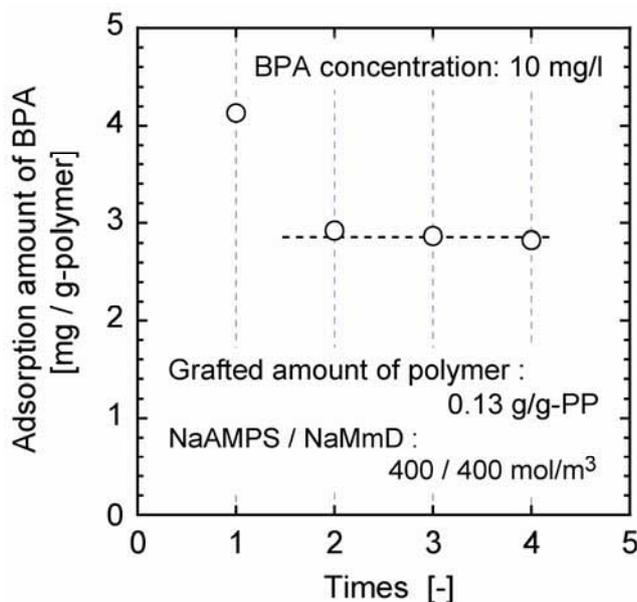


図 3-6 繰り返し吸着実験の結果

3.3.3 BPA の吸着速度

図 3-7 に poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PP 不織布への BPA 吸着量の経時変化を示す。縦軸はポリマー単位重量あたりの BPA の吸着量、横軸は時間を示す。実験に用いた PP 不織布への poly(NaAMPS-co-NaMmD) のグラフト量は 0.17 g/g-PP であり、実験に用いた BPA 濃度は 10 mg/L である。時間の経過とともに BPA 吸着量は増加し、90 分以内に吸着平衡に到達することがわかったが、以後の BPA 吸着実験では確実に吸着平衡に到達させるために吸着時間を 6 時間とした。

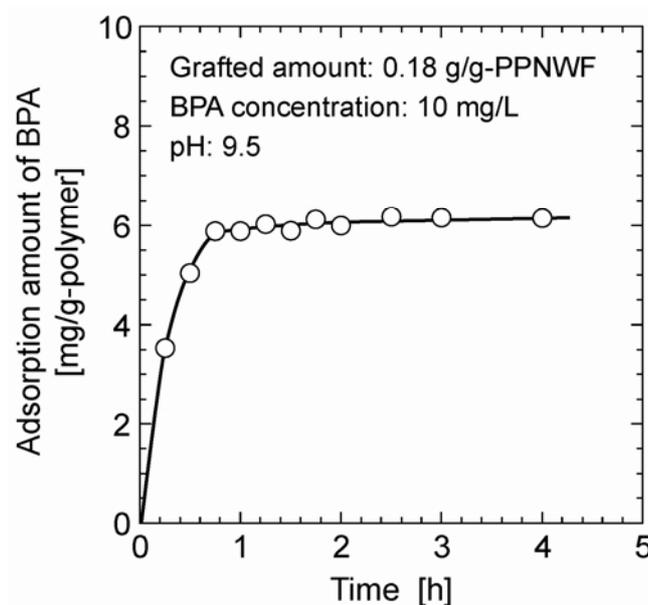
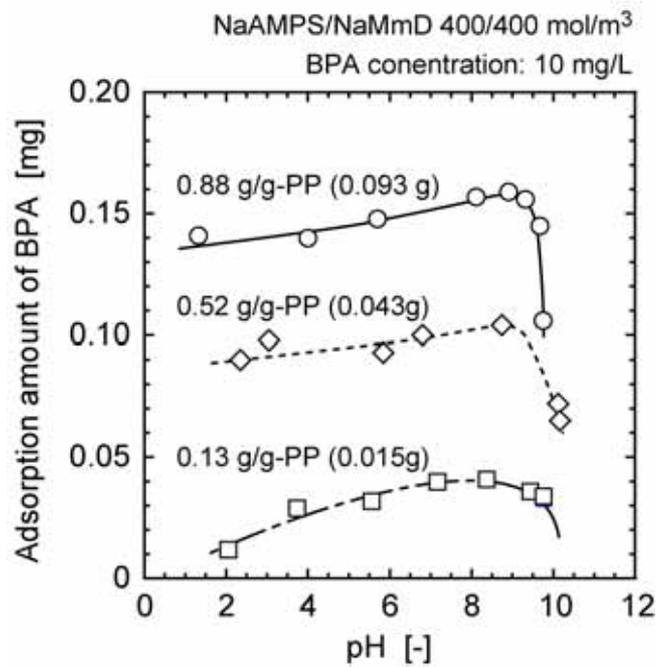


図 3-7 poly(NaAMPS-co-NaMmD)への BPA の吸着量の経時変化

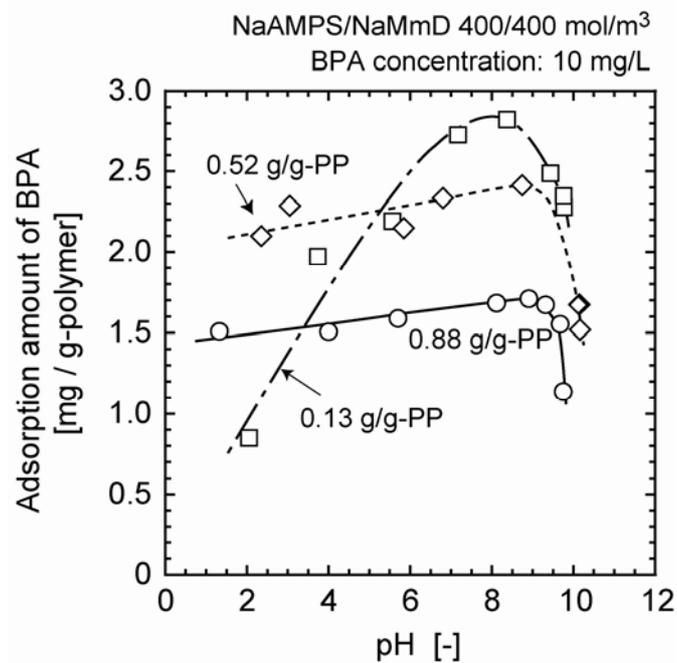
3.3.4 BPA 吸着量に及ぼす PP 不織布への poly(NaAMPS-co-NaMmD) のグラフト量および pH 依存性

図 3-8 に poly(NaAMPS-co-NaMmD) のグラフト量が異なる PP 不織布への BPA 吸着量の pH 依存性を示す。図 3-8(a) は BPA 吸着量の絶対値を、3-8(b) はグラフトされた poly(NaAMPS-co-NaMmD) 単位重量あたりの吸着量を示す。図中の数字は PP 不織布の単位重量あたりの poly(NaAMPS-co-NaMmD) のグラフト量を表し、またカッコ内の数字は

PP 不織布にグラフトされた poly(NaAMPS-co-NaMmD)の絶対量を示している。



(a) BPA 吸着量の絶対値



(b) poly(NaAMPS-co-NaMmD)単位重量あたりの BPA 吸着量

図 3-8 BPA 吸着量に及ぼす PP 不織布への poly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト量および pH の影響

いずれのpoly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト量の場合もpHが9付近でBPA吸着量が最大となった。また、pH > 9の領域では著しい吸着量の減少が見られたが、pH < 9の領域では、グラフト量が小さいPP不織布 (0.13 g/g-PP) 以外では著しい減少は見られなかった。これはpH > 9ではpoly(NaAMPS-co-NaMmD)のカルボン酸のプロトンが解離することで親水性が高くなるためにミセルが十分に形成されないことと、BPAのフェノール性水酸基のプロトンが解離し、poly(NaAMPS-co-NaMmD)中のSO₃⁻およびCOO⁻と静電的に反発することで吸着量が減少したと考えられる。また、pH < 9の領域で、pHがさらに低くなるとBPA吸着量が減少した。これは第4章で詳細に検討するが、溶液中のイオン強度の変化によるポリマーのコンフォメーションの変化と関係すると考えられる³⁾。なお、BPAをターゲットとした場合は、pH > 9では著しい吸着量の減少が見られたことから、溶液のpHを高くすることで脱着ができるといえる。

BPA吸着量をpoly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト量で比較するとBPA吸着の絶対値はグラフト量が大きいほど大きかったが、poly(NaAMPS-co-NaMmD)単位重量あたりの吸着量ではその傾向は逆転しており、グラフト量が少ないほどpoly(NaAMPS-co-NaMmD)単位重量あたりの吸着量は大きくなった。これは、グラフト量が大きすぎると近傍のポリマー鎖同士の絡み合いが生じることでBPAの吸着サイトが減少し、単位重量あたりの吸着量が減少したと考えられる。

3.3.5 BPA吸着量に及ぼすミセル形成の影響

図3-9に吸着前のミセル形成の有無がBPAの吸着量におよぼす影響を示す。図中の○のキーが吸着前にpoly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトしたPP不織布をpH 11の水酸化ナトリウム水溶液に1時間浸した後に吸着させたもので、●のキーは吸着前にpH 3の塩酸水溶液に1時間浸したものである。縦軸はPP不織布にグラフトされたpoly(NaAMPS-co-NaMmD)の単位重量あたりのBPA吸着量であり、横軸は吸着させるBPA水溶液のpHを示す。pH 3で前処理をした場合の吸着量はpH 11で前処理した場合に比較して大きく減少しており、BPA水溶液のpHを変化させても吸着量はほとんど変わらなかった。一方、pH 11で前処理をした場合には、pHによって吸着量が変化している。pH 3で前処理をした場合には、予めミセルが形成されており、ポリマー鎖が収

縮することで吸着サイトが減少すること、また、一旦形成されたミセル内部へは BPA は浸透しないことが考えられる。pH を変化させても吸着量がほとんど変わらなかったのは、ミセルが既に形成されており、pH が変化してもポリマーの状態がほとんど変化しなかったためと考えられる。一方、pH 11 で前処理をした場合には、BPA 溶液に poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PP 不織布を浸した際にミセルが形成されるので、BPA がミセルに比較的取り込まれ易いと考えられる。また、pH によって吸着量が増えているのは、前述のように溶液の pH によってポリマーのコンフォメーションが変化するためと考えられる。

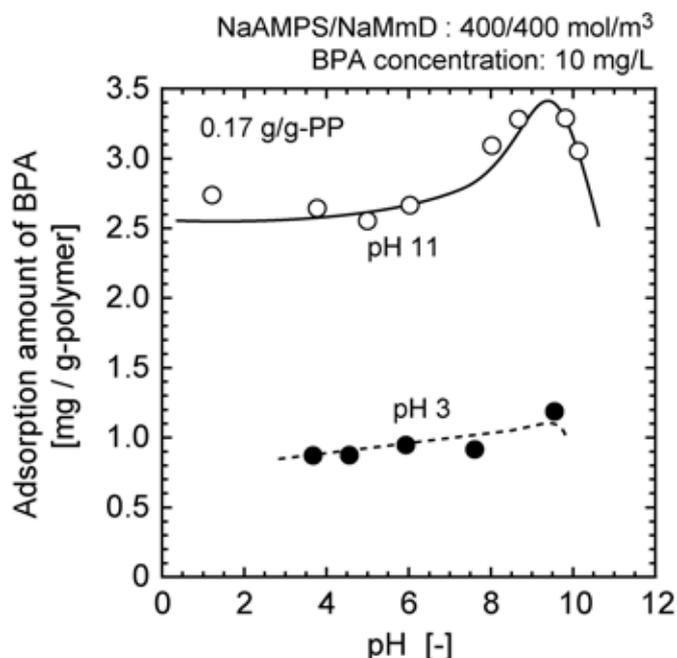


図 3-9 BPA 吸着量に及ぼす吸着前のミセル形成の有無の影響

3.3.6 ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及ぼす poly(NaAMPS-co-NaMmD) のグラフト量および溶液濃度の影響

図 3-10 にミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量とミセル外部の疎水性部分への疎水性相互作用による BPA の吸着量を調べた結果の 1 例を示す。縦軸は poly(NaAMPS-co-NaMmD) 単位重量あたりの吸着量であり、横軸は吸着回数を示す。図中の■のキーが pH 12 で洗浄した場合の吸着量、□のキーが pH 4 で洗浄した場合の吸

着量であり、前述のように、両者の差がミセルに取り込まれている量と考えられる。

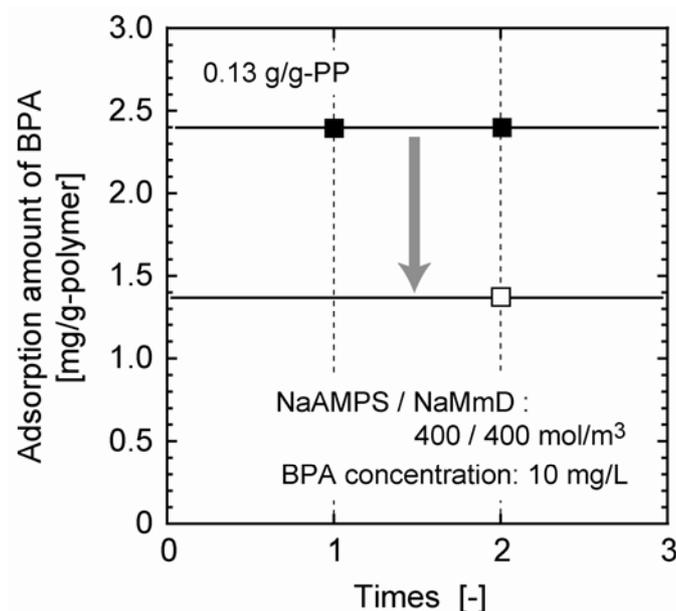


図 3-10 ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量と
ミセル外部の疎水性部分への BPA の吸着量

図 3-11 に、poly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト量が異なる PP 不織布 (0.13 g/g-PP および 0.88 g/g-PP) を用いてミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量とミセル外部の疎水性部分への疎水性相互作用による BPA の吸着量を調べた結果を示す。縦軸は poly(NaAMPS-co-NaMmD)単位重量あたりの BPA の吸着量であり、横軸は吸着回数を示す。図中の■と□はグラフト量が 0.13 g/g-PP の PP 不織布による結果であり、●と○はグラフト量が 0.88 g/g-PP の PP 不織布による結果である。■と●は pH 12 で洗浄した場合の吸着量であり、□と○は pH 4 で洗浄した場合の吸着量である。グラフト量が大きい 0.18 g/g-PP の不織布は、グラフト量が小さい 0.13 g/g-PP の不織布と比較してミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量が減少している。これはグラフト量が多くなるとグラフトポリマー鎖同士の絡み合い、あるいは疎水性相互作用のためにミセルを形成しづらくなることが考えられる。

図 3-12 にミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及ぼす BPA 溶液濃度の影響を示す。縦軸は poly(NaAMPS-co-NaMmD)単位重量あたりの BPA の吸着量であり、横軸は BPA 濃度を示す。図中の○は全体の吸着量 (ミセルの疎水性マイク

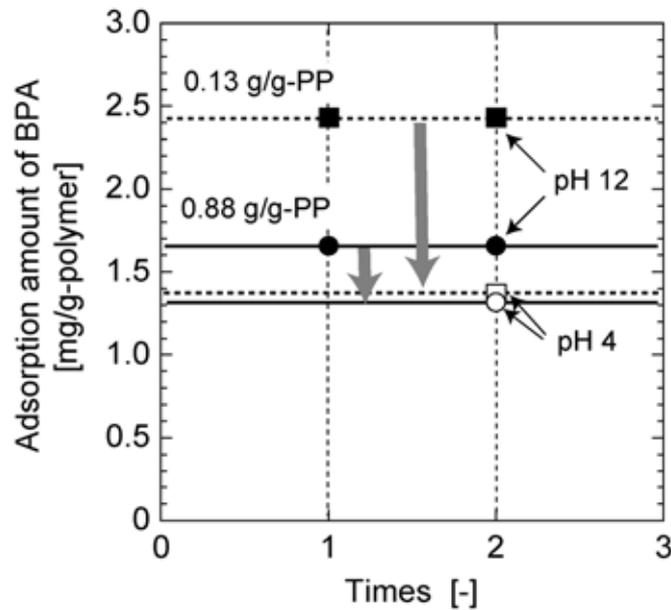


図 3-11 ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及ぼす poly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト量の影響

ロドメインへの取り込み量とミセル外部の疎水性部分への疎水性相互作用による吸着量の和) であり、●はミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量である。

全体の吸着量、ミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量ともに溶液中の BPA 濃度が低下すると減少している。特に、ミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量は全体の吸着量と比較して大きく減少している。原因として、poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布をあらかじめ pH を調整してある BPA 溶液に浸した場合には、カルボキシル基のイオン交換に伴う pH の変化が急なために、言い換えればミセルの形成速度が BPA の吸着速度に対して大きいため、吸着量が減少していることが考えられる。すなわち、一旦ミセルが形成されると BPA がミセル内に浸透しにくいと考えられる。また、BPA 濃度が低い場合は poly(NaAMPS-co-NaMmD)との接触頻度がより少なくなるので吸着量が低下することが考えられる。

3.3.7 ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及ぼす BPA 溶液の pH の変化速度の制御の効果

上述のような問題点を確認するために、BPA 溶液の pH を徐々に変化させて吸着させ

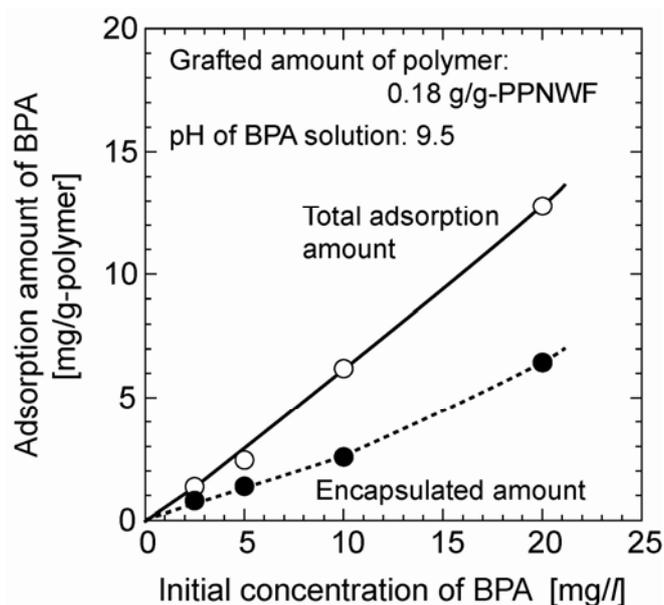


図 3-12 ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及ぼす BPA 溶液濃度の影響

ることを試みた。図 3-13 は、pH 12 に調整した BPA 水溶液（濃度：10.0 mg/L）に poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PP 不織布（グラフト量：0.18 g/g-PP）を浸し、これに 0.1 mol/L の塩酸水溶液を 1 時間ごとに 1 滴ずつ加えることで pH を徐々に変化させたときの吸着量の変化を示したものである。縦軸は poly(NaAMPS-co-NaMmD) 単位重量あたりの BPA 吸着量であり、横軸は pH を示す。pH が 11.5 以上では吸着が起これず、pH がこれ以下になると吸着が始まり、pH の低下と共に徐々に吸着量が増えて、pH が 9 以下ではほぼ一定になった。

そこで、このとき（pH 9.5）のミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量を前述の方法で測定した。図 3-14 に、このときの取り込み量と予め BPA 溶液の pH を 9.5 に調整しておいてこれに PP 不織布を浸した場合の取り込み量（図 3-12 参照）の比較を示す。pH を徐々に変化させることによってミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量が増加している。pH を徐々に変化させることで、ミセルの形成が徐々に起こり、結果としてミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量が増えたと考えられる。ミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量の増加は低濃度の BPA の吸着には重要と考えられるが、そのためには pH の変化速度の制御が重要といえる。

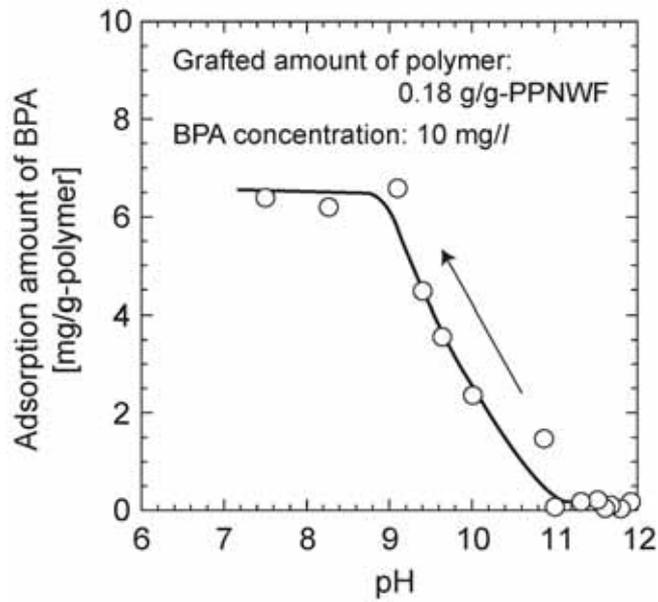


図 3-13 pH を徐々に変化させた場合の BPA 吸着量の変化

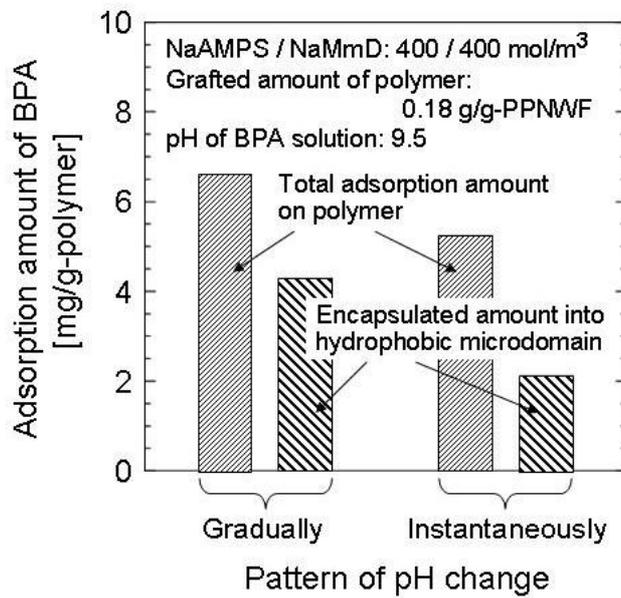


図 3-14 ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及ぼす pH 変化速度の影響

3.4 まとめ

第3章「PP不織布にグラフトした poly(NaAMPS-co-NaMmD)による BPA の吸着特性」で得られた知見を以下にまとめる

1. プラズマ開始重合法によるPP不織布へのpoly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフトには重合時のモノマー濃度（NaAMPSとNaMmDの濃度）が 700 mol/m^3 以上であることが必要であった。
2. poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布は BPA 吸着後に pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄することで、繰り返し吸着が可能であった。また、BPA の吸着は 90 分程度で吸着平衡になった。
3. poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布への BPA の吸着には最適な溶液の pH があり、pH が 9-10 のとき BPA の吸着量は最大となった。
4. poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布の BPA 吸着量の絶対値はグラフト量の増加に伴って増加したが、poly(NaAMPS-co-NaMmD)単位重量当たりの吸着量では、その傾向が逆転し、グラフト量が少ないほど poly(NaAMPS-co-NaMmD)単位重量当たりの BPA 吸着量が大きくなった。
5. poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布への BPA の吸着は、ミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込みとミセルの外部の疎水部への疎水性相互作用による吸着からなることが明らかとなった。その割合は poly(NaAMPS-co-NaMmD)のグラフト量および BPA 溶液濃度に依存した。
6. BPA を吸着する前に poly(NaAMPS-co-NaMmD)がミセルを形成している場合は、形成していない場合と比較して BPA 吸着量は減少した。一旦ミセルが形成されると、ミセル内への BPA の浸透は起こりにくいと考えられる。

7. BPA を吸着させる際に、溶液の pH を徐々に変化させることでミセル内への BPA の取り込み量が増加した。

参考文献

- 1) 遊佐真一；高分子論文集 **61** (8) (2004) 399–407
- 2) H. Tokuyama, S. Naohara, M. Fujioka, S. Sakohara, *Reactive & Functional Polym.* **68** (2008) 182–188
- 3) 永沢 満, 松原 隆, 藤田 博, 香川琉美；工業化学雑誌 **61** (12) (1958) 1611–1613

第4章

poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)を PEVA 多孔体にグラフトした 吸着材による BPA の吸着特性

4.1 はじめに

第3章では、pHに応答してユニマーミセルを形成する NaAMPS と NaMmD との共重合ポリマーである poly(NaAMPS-co-NaMmD)を PP 不織布にグラフトし、代表的な内分泌攪乱物質であるビスフェノールA (BPA) の吸着特性を調べた。poly(NaAMPS-co-NaMmD)は pH 10 以下で NaMmD の側鎖の末端のカルボン酸基のプロトン化によりミセルを形成するが、BPA の吸着にはミセル内部の疎水性ドメインに疎水性相互作用で取込まれるものと、ミセルの外側に向けた MmD の側鎖の疎水性部分に疎水性相互作用で吸着するものがあることが明らかになった。水中の微量成分の分離には、吸着平衡の影響を受けないミセル内部の疎水性ドメインへの取込みが重要であるが、取込み量は BPA 溶液の pH をゆっくり低下させる、すなわちミセルが徐々に形成される場合に多くなることが確認された。しかし、PP 不織布を基材として用いた場合は、基本的にバッチ処理であり pH を徐々に変化させることが困難であった。そこで本章では、基材として適度な厚みと透水性をもち、機械強度が高い polyethylene vinyl acetate (PEVA)の多孔性支持体を選定した。この PEVA 多孔性支持体に第3章と同様に poly(NaAMPS-co-NaMmD)をプラズマ重合開始法を用いてグラフトした。これを用いて、透水性と BPA 吸着特性に対する BPA 水溶液の pH 依存性を調べた。また、NaAMPS と NaMmD の共重合割合が BPA の吸着特性に及ぼす影響を調べた。

4.2 実験方法

4.2.1 poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした多孔性 PEVA 吸着材の作製方法

PEVA多孔性支持体(厚さ 4 mm、空隙率 80%、平均細孔径 60 μm (日立化成(株))) (図 4-1 参照)に、基本的には第3章と同様なアルゴンプラズマ開始重合法¹⁾で poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした吸着材を作製した。以下にグラフトの手順を示す。

図 3-3 に示したのと同じガラストラップ型の反応器に、細く伸ばしたガラスフックを用いて PEVA 多孔性支持体を吊るし、真空ポンプを用いて減圧を行った。PEVA 多孔性支持体の内部まで減圧するために、一晩減圧操作を行った。その後、アルゴンガスを反

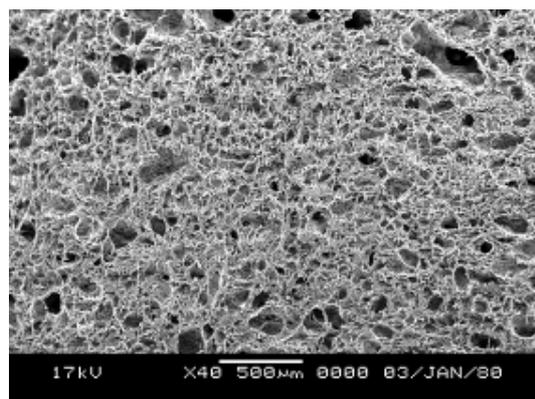


図 4-1 多孔性 PEVA の内部の SEM 画像

応器内に導入し、再び減圧した。この操作を 3 回繰り返した後、減圧操作を行いながらアルゴンガスを流入させ、その流量を調節して圧力を 10 Pa 程度に設定した。圧力が安定したところでコイルに高周波を印加し、多孔性 PEVA を所定時間プラズマ処理した。

減圧およびプラズマ処理を行っている間に、図 4-2 に示すもう一つの反応器でモノマー溶液（所定濃度の NaAMPS と NaMmD の混合溶液）を高純度窒素ガスを用いて 3 時間パージを行っておいた。プラズマ処理後、PEVA を吊るしてある反応器を軽くゆすって PEVA をガラスフックからはずしたのち、2 つの反応器を FEP 熱収縮チューブで繋ぎ、PEVA がある反応器内へモノマー溶液を流入させた。このとき、PEVA の細孔内へモノマー溶液を導入させるために、流入操作は PEVA がある反応器を減圧したまま行った。その後、温度制御した恒温水槽に反応器ごと移し、高純度窒素を 500 mol/m^3 の流量で 30 分ほど流入させたのち、反応器を密閉して所定時間重合を行った。

poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PEVA は未反応モノマーの除去のために pH 13 の水酸化ナトリウム水溶液に浸し洗浄した。また、poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PEVA は切断面の活性が高く、この部分へのグラフト量が多い傾向にあった。そこで、中心部を図 4-3 のように直径 20 mm の円盤状にくり抜いたものを実験に用いた。

プラズマ処理条件、poly(NaAMPS-co-NaMmD) の組成（NaAMPS と NaMmD の割合）および重合条件を表 4-1 に示す。組成に関しては、総モノマー量を 800 mol/m^3 に固定し、NaAMPS と NaMmD の割合がそれぞれ 7 : 3 , 5 : 5 , 3 : 7 の 3 通りの poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした。なお、重合の際の溶媒には、NaMmD のプロトン化を防ぐために、水酸化ナトリウム水溶液 (pH 13) を用いた。また、NaAMPS および NaMmD を溶媒

に溶解させる際は、30～35 °Cの恒温水槽の中で行った。

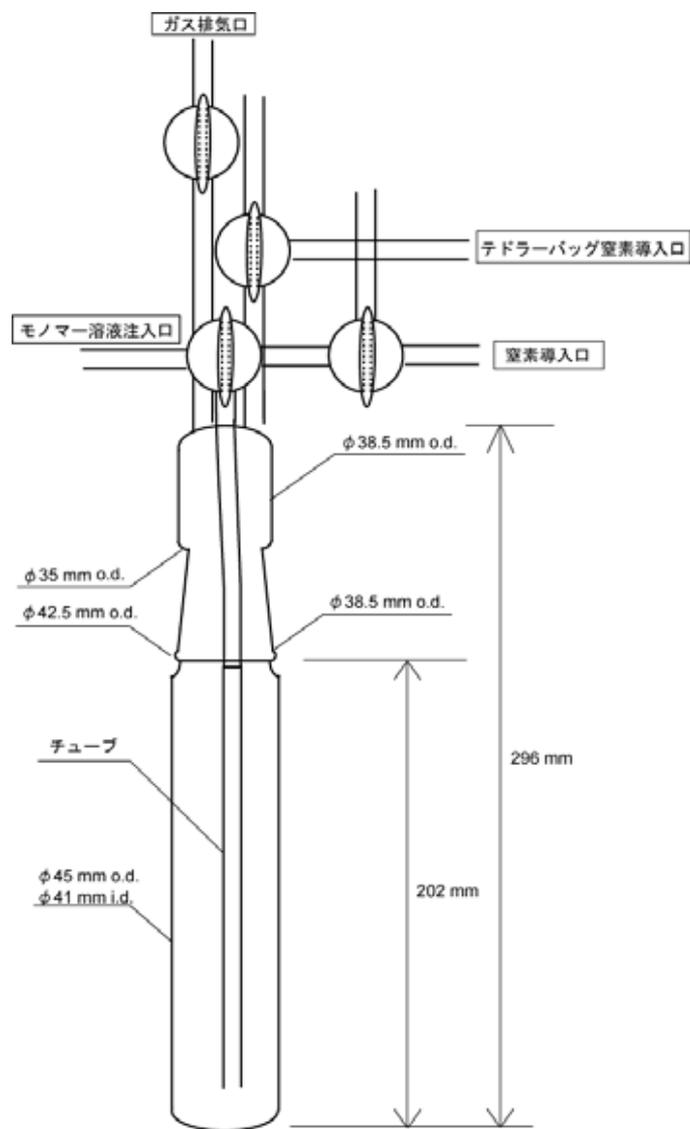


図 4-2 モノマー溶液の窒素パージに用いた反応器



図 4-3 poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA の外観

表 4-1 プラズマ照射条件およびモノマー組成

Plasma condition	Ar Pressure	10 Pa
	Out put power	40 W
	Irradiation time	60 s
Monomer	NaAMPS	560 , 400 , 240 mol/m ³
	NaMmD	240 , 400, 560 mol/m ³

Support : PEVA

Solvent : NaOH aqueous solution water (pH 13)

Synthesis Temperature : 50 °C

Synthesis Time : 100~200 h

支持体の PEVA 単位重量あたりのグラフト量 ΔW は、poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA をイオン交換水で十分に洗浄した後、恒温乾燥機で乾燥させ、グラフト前後の重量変化から第 3 章の式(3-1)により算出した。ここで、グラフト前の PEVA の重量は、poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトしていない PEVA を吸着材と同様に直径 20 mm に数枚繰り抜き、それぞれの重量を測定し、それを平均したものとした。

4.2.2 ポリマーをグラフトした多孔性支持体の透水性の評価

4.2.2.1 透水試験方法

poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした多孔性の PEVA の透水性は、図 4-4 に示した透過試験装置を用いて測定した。まず、poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA を pH 13 の水酸化ナトリウム水溶液に所定時間浸したのち、溶液を軽く拭き取り、透過試験装置に図のようにセットした。次に、図中のガラス管に所定の pH に調整した水溶液を所定の高さまで入れた。続いて、PEVA を透過することによる液柱高さの経時変化、および透過液の pH を pH メーターにより測定した。溶液の pH の調整には水酸化ナトリウム水溶液と塩酸水溶液を用いた。

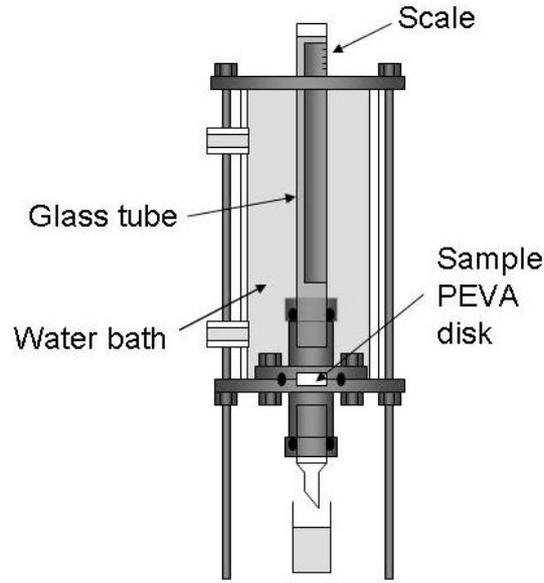


図 4-4 透水試験装置

4.2.2.2 透水性の評価方法

poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトしたPEVAの透水性は(4-1)式で定義した透過係数 k [m^2]で評価した。この式は、透過流量 Q [m^3/s]は透過面積 A [m^2]と支持体両端の圧力差 ΔP に比例し、支持体厚さ L [m]と水の粘度 μ [$\text{Pa} \cdot \text{s}$]に反比例するとしたものである。

$$Q = Ak \frac{\Delta P}{\mu L} \quad (4-1)$$

ここで、圧力差を液中高さ h [m]で表すと、次式となる。

$$Q = Ak \frac{\rho g(L+h)}{\mu L} \quad (4-2)$$

一方、微小時間 Δt に透過した溶液の体積は(4-3)式で表される。

$$A(-\Delta h) = Q\Delta t \quad (4-3)$$

(4-2)式に(4-3)式を代入し整理すると(4-4)式が導出される。

$$\frac{dh}{h+L} = -k \frac{\rho g}{\mu L} dt \quad (4-4)$$

(4-4)式を積分すると(4-5)式が導出できる。ここで、 C は積分定数である。

$$\ln(h+L) = -k \frac{\rho g}{\mu L} t + C \quad (4-5)$$

ここで、 $t=0$ のとき $h=h_0$ から、積分定数は次式で表される。

$$C = \ln(h_0 + L) \quad (4-6)$$

以上より、(4-5)式は次式となる。

$$\ln \frac{h+L}{h_0+L} = -k \frac{\rho g}{\mu L} t \quad (4-7)$$

したがって、液面高さの経時変化を読み取り、縦軸に $\ln\left(\frac{h+L}{h_0+L}\right)$ 、横軸に透過時間 t をとってプロットすることにより、傾きから透過係数 k を求めることができる。図 4-5 に、一例として NaAMPS : NaMmD = 7 : 3 で poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PEVA に pH 3、7 および 10 の溶液を透過した結果を示す。

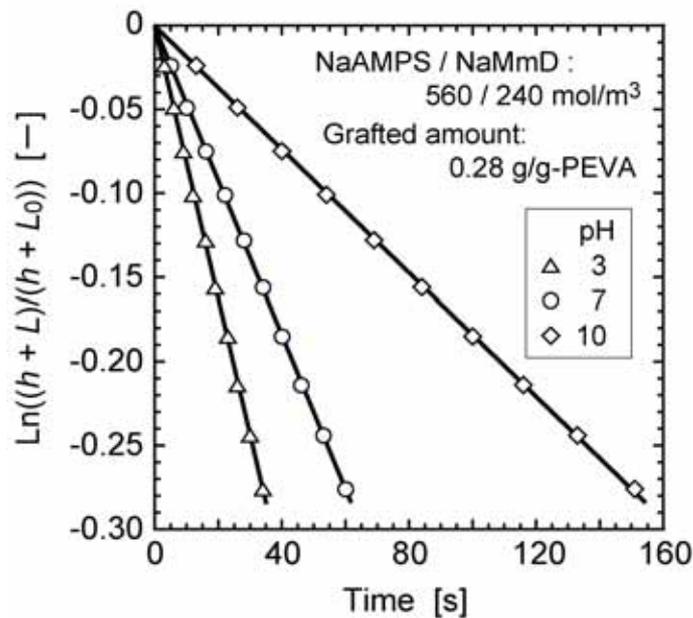


図 4-5 透過係数測定の一例

4.2.3 BPA の吸着特性評価

Poly(NaAPMS-co-NaMmD) をグラフトした PEVA にアルカリ溶液 (pH 13) を透過した後、に所定の pH の溶液を透過させると pH が徐々に変化すると考えられる。また、透過す

る溶液の pH を選択することによって形成されるユニマーミセルの状態・形成速度などが異なる可能性がある。そこで、poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA に所定の pH に調整した BPA 溶液を透過し、透過前後に於ける BPA の物質収支よりグラフトされている poly(NaAMPS-co-NaMmD)への BPA の吸着量を算出した。さらに、BPA の吸着にはミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込みのほかに外側を向いた疎水基などミセルを形成していない部分への吸着もあることから、これらを測定した。

4.2.3.1 透過による BPA 吸着実験

まず、poly(NaAMPS-co-NaMmD)がグラフトされたPEVAを透過試験と同様に図 4-4 に示す装置にセットした。このPEVAの上に所定高さ (41 cm) のBPA溶液 (BPA濃度 : 20 mg/L) の水柱を作り、所定の量 (約 10 mL) のBPA溶液を透過させた。BPA溶液のpHは透過試験のときと同様に水酸化ナトリウム水溶液と塩酸水溶液を用いて調整した。透過液を捕集するサンプル瓶を取替え、同様の操作を繰り返した。約 20 回繰り返した後、透過後の液の BPA濃度を分光光度計 (V-630、日本分光 (株)) の 225 nmにおける吸光度を測定した。透過前後のBPA溶液の以下の(4-8)式の物質収支式からグラフトポリマー単位重量あたりの吸着量 q [mg/g-polymer]を算出した。ここで、 C_0 [mg/m³]および C [mg/m³]はそれぞれ初期および吸着時の溶液のBPA濃度、 V [m³]は溶液体積、 m [g]はグラフトされたポリマーの重量である。

$$q = (C_0 - C)V / m \text{ [mg/g-polymer]} \quad (4-8)$$

4.2.3.2 透過による BPA のミセル内部への取り込み量の測定

ミセルへの取り込み量の測定方法の概念図を図 4-6 に示す。まず、pH を調整した BPA 水溶液を透過しグラフトポリマー全体の吸着量を測定した。吸着量の算出については前の実験と同様の方法で行った。次に塩酸で調整した pH 4 の水溶液 (約 500 mL) を透過し、ミセル外部の疎水基に疎水性相互作用により付着している全ての BPA を洗浄した。その後、再び①と同じ pH の BPA 溶液を透過し吸着実験を行いミセルの外側に疎水性相互作用で BPA を付着させた。洗浄前後の吸着量の差からミセルへの取り込み量を算

出した。

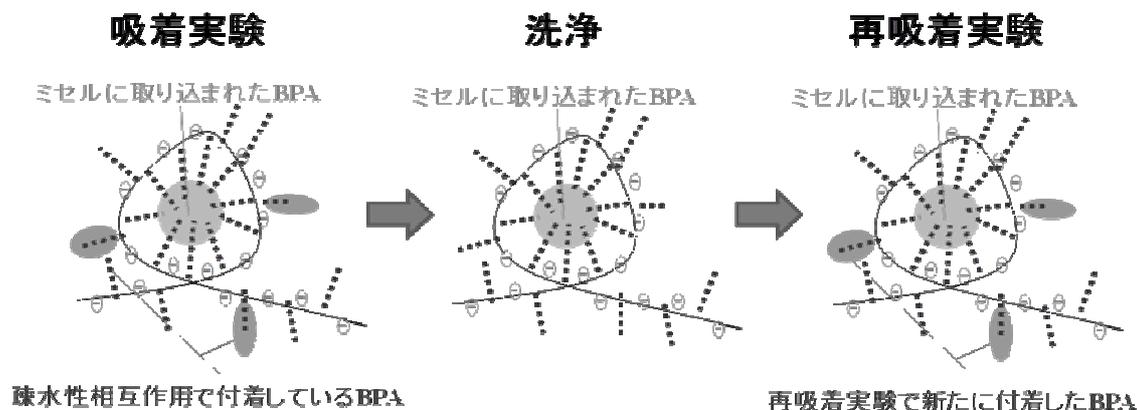


図 4-6 ミセルへの取り込み量の測定方法の概念図

4.3 実験結果および考察

4.3.1 透過溶液の pH の変化

図 4-7、4-8 および 4-9 に、NaAMPS と NaMmD をそれぞれ 7:3、5:5 および 3:7 の割合で共重合した poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PEVA の (a) 透過液量と pH の関係、および (b) 透過時間と pH の関係を示す。いずれの共重合割合の poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした場合でも、pH 6 以上の溶液を透過させた時は透過液の pH は徐々に変化しているが、pH 5 以下では急激に変化した。2.3.3 項の図 2-8 より、共重合比に関わらず poly(NaAMPS-co-NaMmD) は、pH 9 付近から pH 5 付近までは NaMmD のプロトン化により緩衝作用を示す。一方、pH 4 以下では、殆どのカルボン酸がプロトン化してしまい緩衝作用を示さず、さらに NaMmD のカルボン酸の数に対して溶液中のプロトン濃度が対数的に増加するので急激な pH 変化を示したと考えられる。

4.3.2 透過係数に対する溶液の pH の影響

図 4-10、4-11 および 4-12 に、NaAMPS と NaMmD をそれぞれ 7:3、5:5 および 3:7 で共重合した poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PEVA に対する透過液量と透過係

数の関係を示す。いずれの共重合割合の場合においても、500 mL 透過したあたりから透過係数は一定となっていることがわかる。透過係数が一度低下してから再び増加するものがあるが、これは pH が徐々に変化する過程で、後述するように、透過係数が最小となる pH を横切っているためと考えられる。また、透過係数が一度も低下することな

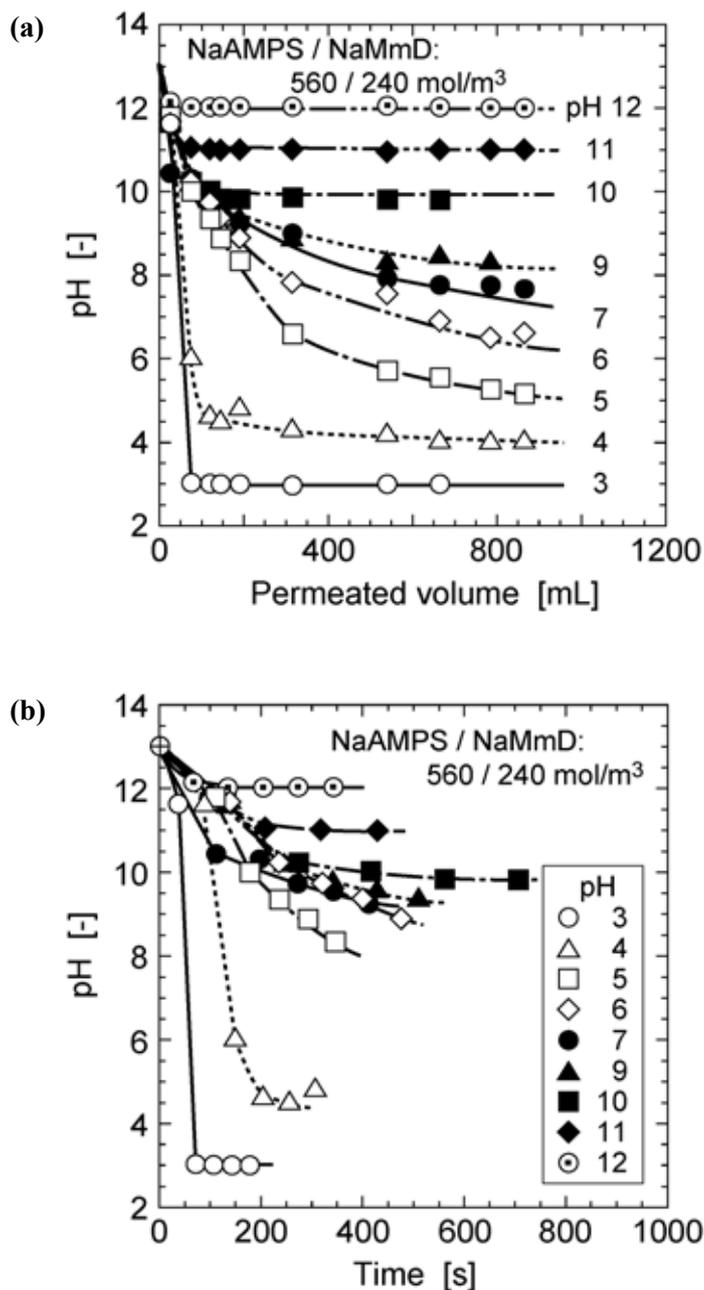


図 4-7 NaAMPS : NaMmD = 7 : 3 の poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA の (a) 透過液量と pH の関係、および (b) 透過時間と pH の関係

く上昇しているものもあるが、これは透過させる溶液の pH が低く、溶液中のプロトン濃度がグラフトされている MmD の総数と比較して非常に高いことから、pH の変化が急激に起こったためと考えられる。

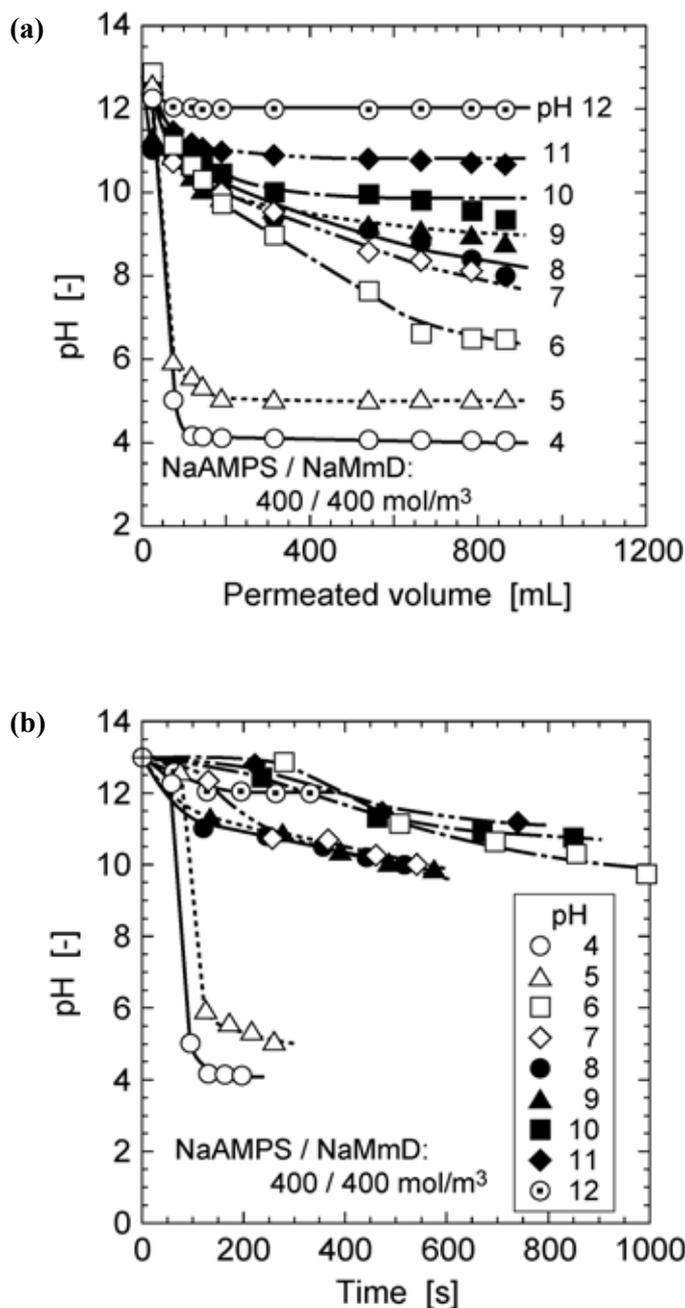


図 4-8 NaAMPS : NaMmD = 5 : 5 の poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PEVA の (a) 透過液量と pH の関係、および (b) 透過時間と pH の関係

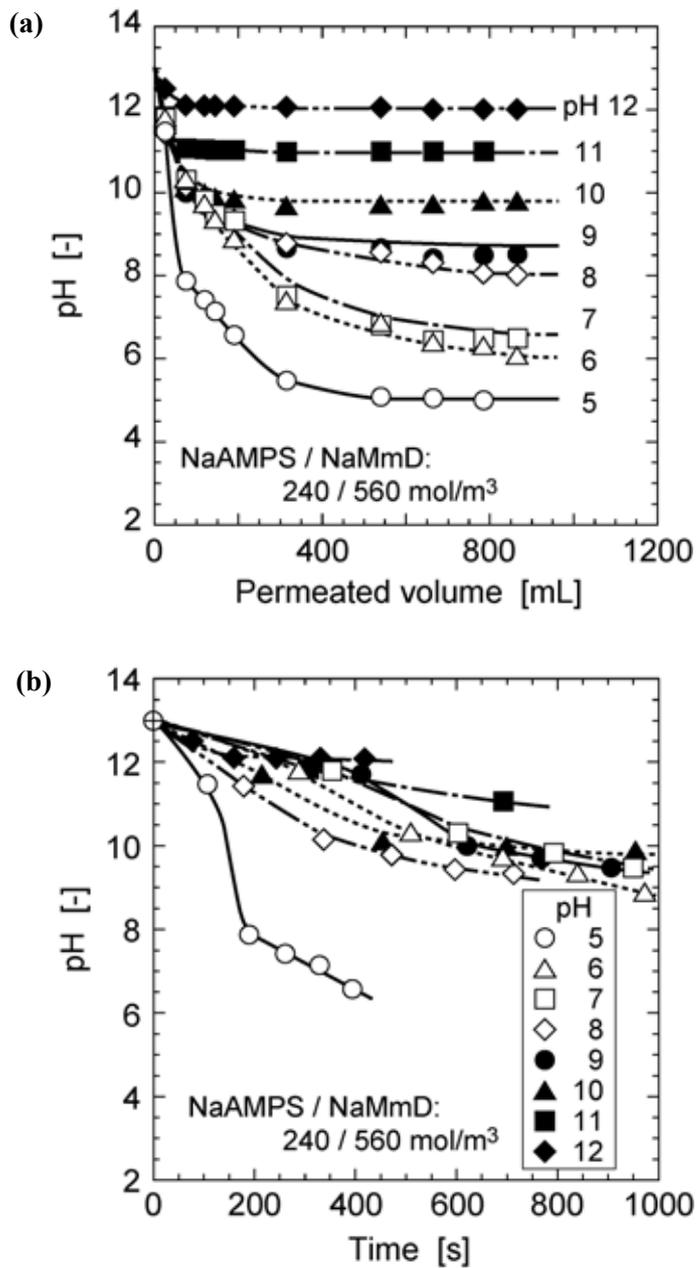


図 4-9 NaAMPS : NaMmD = 3 : 7 の poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA の (a) 透過液量と pH の関係、および (b) 透過時間と pH の関係

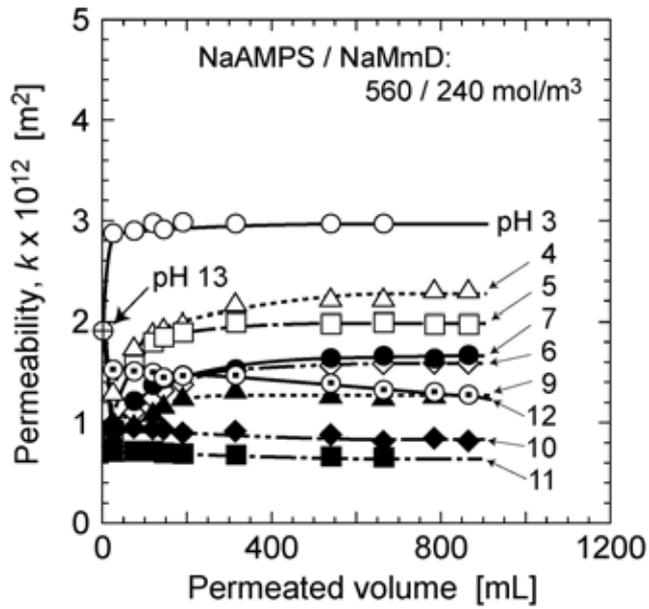


図 4-10 NaAMPS : NaMmD = 7 : 3 の poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA に対する透過液量と透過係数の関係

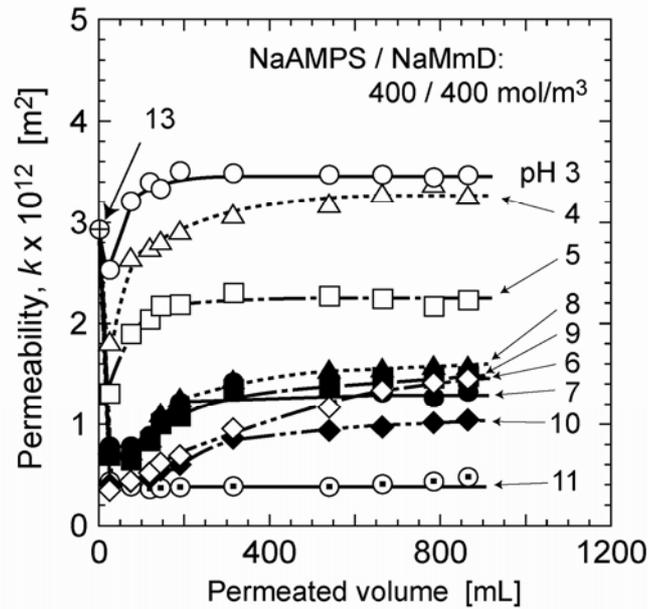


図 4-11 NaAMPS : NaMmD = 5 : 5 の poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA に対する透過液量と透過係数の関係

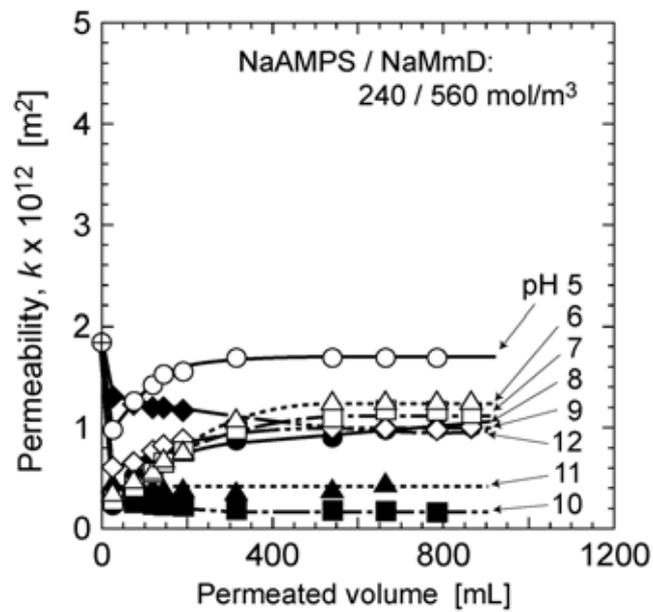


図 4-12 NaAMPS : NaMmD = 3 : 7 の poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA に対する透過液量と透過係数の関係

図 4-13 に透過係数に及ぼす pH の影響を NaAMPS と NaMmD の共重合率をパラメータとして示す。溶液の pH を pH 12 付近から低下させていくと、透過係数は減少し、pH

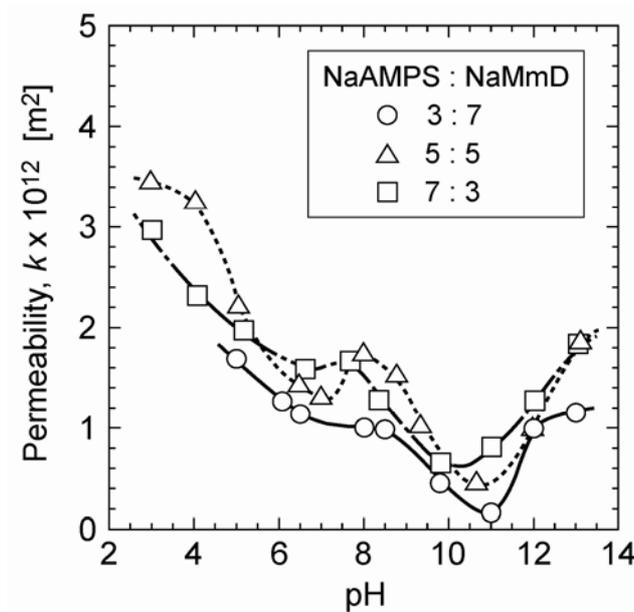


図 4-13 透過係数に及ぼす pH の影響

10 付近で最小値を示し、それ以下では透過係数が再び増加した。さらに pH を下げると、pH 8 から 7 にかけて透過係数の若干の減少が見られ、その後再び増加した。また、NaMmD の共重合割合が小さい場合、曲線は低 pH 側にシフトした。

これらの現象は次のように考えられる。まず、pH が 10 以上での pH の上昇に伴う透過係数の増加については、この領域ではミセルの形成は起こらず、グラフトされている poly(NaAMPS-co-NaMmD) は本来伸長状態にあると考えられるが、pH を増加させるために添加した水酸化ナトリウムの量が増加するので、溶液中のイオン強度が増加してポリマー鎖の静電反発が遮蔽され^{2,3)}、poly(NaAMPS-co-NaMmD) 鎖の広がりが抑制されると考えられる。その結果、溶液の透過抵抗が減少し、透過係数が増加したと考えられる。

そこで、poly(NaAMPS-co-NaMmD) 水溶液の粘度の pH 依存性を調べた。粘度は円錐平板式の回転粘度計 (RE80 型東機産業(株)) により測定した。poly(NaAMPS-co-NaMmD) の濃度は 0.5wt% で、サンプル量は 1.2 mL、温度は 25 °C に設定した。ロータには円錐角 $\phi=1^{\circ}34'$ で、半径 24 mm のものを用い、20–100 rpm の範囲で測定を行った。図 4-14 に、それぞれの pH の溶液に対するずり速度 v とずり応力 τ の関係を示す。いずれの pH の場合も両者は原点を通る直線関係を示しており、poly(NaAMPS-co-NaMmD) 水溶液はニュートン流体と見なせる。図 4-15 に、直線の傾きから求めた poly(NaAMPS-co-NaMmD) 水溶液の粘度と pH の関係を示す。粘度は pH 10 付近でピークをもち、pH が増加すると粘度は減少した。このことから上記の考察が裏付けられたといえる。なお、pH 10 以下で粘度が減少したのは、カルボン酸のプロトン化によりユニマーミセルを形成したために poly(NaAMPS-co-NaMmD) 鎖が収縮した影響が考えられる。

一方、図 4-13 において、pH 10 以下で透過係数が増加したのは、NaMmD のカルボン酸がプロトン化してミセルを形成し、poly(NaAMPS-co-NaMmD) 鎖が収縮したためと考えられる。さらに、pH 7~8 付近での透過係数の減少は、pH 7 ではイオン強度が最小となるので、poly(NaAMPS-co-NaMmD) 鎖がやや伸張するためと考えられる。

さらに、NaMmD の共重合割合が小さい場合、透過係数が最小となる pH が低 pH 側にシフトしているのは、共重合率が低下するとミセル形成が始まる pH が若干低下するためと考えられる。このことは、共重合率の異なる poly(NaAMPS-co-NaMmD) 水溶液の滴定曲線に見られたように、NaMmD の共重合割合が小さい方が、プロトン化が始まる pH が若干低 pH 側にシフトしていることによって裏付けられる。

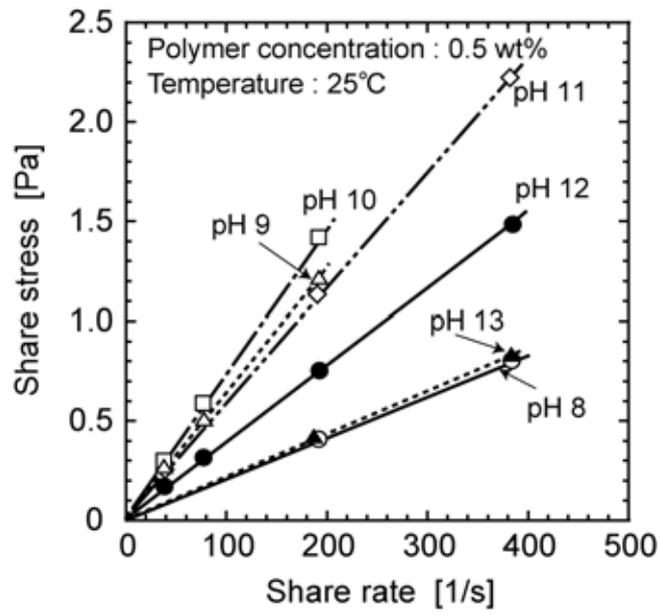


図 4-14 回転粘度計による測定結果

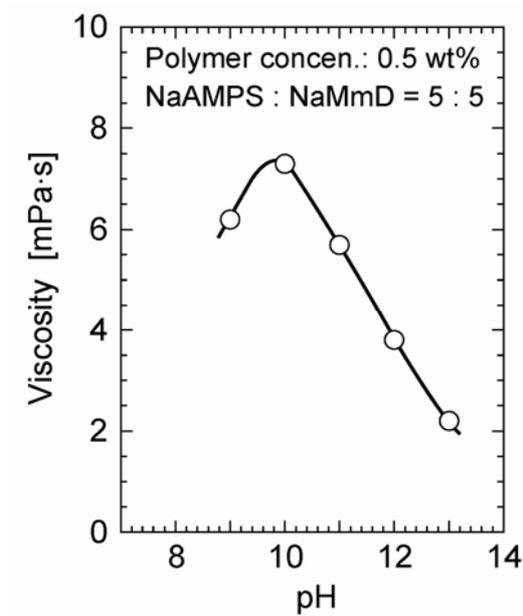


図 4-15 ポリマー溶液の粘度の pH 依存性

4.3.3 BPA 吸着量実験結果

図 4-16 に透過液量に対する BPA 吸着量の変化の一例を示す。NaAMPS と NaMmD の共重合率が 5 : 5 の場合の結果である。ミセルが形成される pH 10 より低い pH 領域で吸着が起こり、その吸着量は pH によって複雑に変化した。いずれの pH においても約 250 mL 透過したあたりで吸着量が一定値に達している。また、このような透過による吸着実験においても同じ条件で繰り返し吸着実験を行った場合、ほぼ同じ量の吸着が起こることが確認できた。

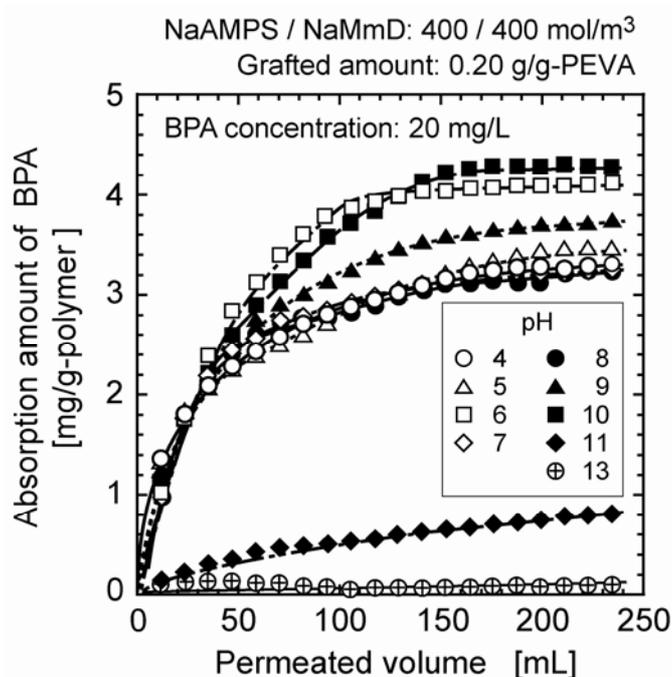


図 4-16 透過液量に対する BPA 吸着量の変化の一例
(NaAMPS と NaMmD の共重合率が 5 : 5 の場合)

図 4-17 に経過時間に対する BPA 吸着量の変化の一例を示す。NaAMPS と NaMmD の共重合率が 5 : 5 の場合の結果である。透過させる BPA 溶液の pH が低いほど吸着量速度が大きい傾向がある。最大の吸着量を示した pH 10 では、最初はゆっくりと吸着量が増加していった。このためミセルがゆっくりと形成され、吸着量が増加した可能性がある。このことについては、後で詳細に検討する。また、長迫ら⁴⁾は *N*-isopropylacrylamide を含む温度応答性ゲルに対する BPA の吸着性を評価しているが、ゲル内部では物質の拡散に

非常に時間がかかるために吸着平衡には 24 時間以上必要である。一方、本研究では PEVA 多孔体に吸着材であるポリマーをグラフトすることで、数分～数 10 分で吸着平衡に到達した。PEVA 多孔体内での物質の拡散が非常に速いことに加え、ゲルのようにネットワーク内を拡散することなくポリマーへ到達できることによると考えられる。したがって、PEVA 多孔体に吸着材であるポリマーをグラフトすることで高い処理速度をもつ吸着材が作製できたといえる。

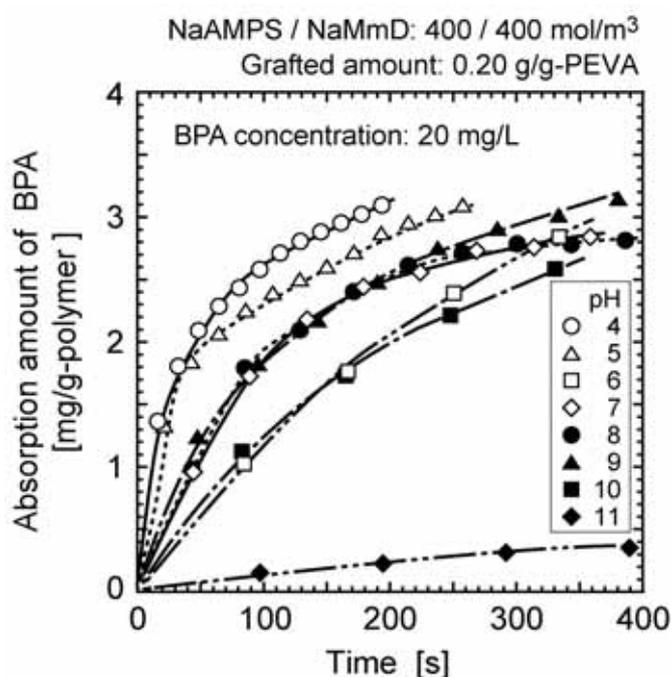


図 4-17 経過時間に対する BPA 吸着量の変化の一例
(NaAMPS と NaMmD の共重合率が 5 : 5 の場合)

図 4-18 に NaAMPS と NaMmD の共重合割合の異なる poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PEVA への BPA の吸着量の pH 依存性を示す。いずれも pH 11 以上では BPA の吸着は殆ど無く、pH 10 付近において吸着量が最も増加し、酸性領域になると吸着量は同等、もしくは低下する傾向が見られた。NaAMPS と NaMmD の共重合比が 5 : 5 の場合は pH 6 付近でもう一つの明確なピークが見られた。また、疎水基である NaMmD の共重合比が多いほうが BPA の吸着量が多かった。

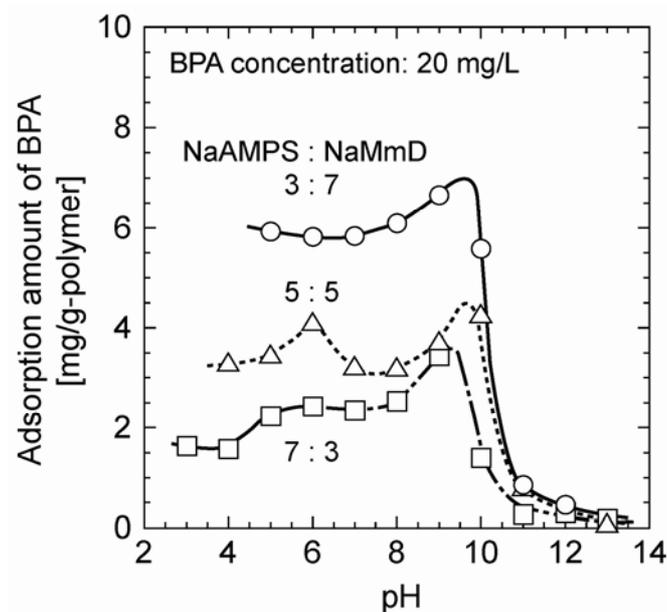


図 4-18 NaAMPS と NaMmD の共重合割合の異なる poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PEVA への BPA の吸着量の pH 依存性

上述のように、pH 11 以上では BPA の吸着は殆ど見られないが。これは NaMmD のカルボン酸が解離しアニオン同士の静電反発によりミセルを形成しないことと、1.4 項図 1-6 に示したように、BPA がもつフェノール性水酸基の解離により BPA も負に帯電していることから、poly(NaAMPS-co-NaMmD) 中の負に帯電したカルボン酸およびスルホン酸との静電反発により吸着が起こらないことが考えられる。

4.3.4 BPA 吸着量と透過係数の関係

図 4-19、4-20 および 4-21 に、NaAMPS と NaMmD の共重合割合がそれぞれ 7 : 3、5 : 5、3 : 7 の poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PEVA に対する透過係数の pH 依存性と BPA の吸着量の pH 依存性を比較した図を示す。いずれの共重合割合においても、pH 10 以上の高アルカリ領域では前述の 4.3.2 項で述べたように BPA の吸着は殆ど起こらないが BPA の吸着量が大幅に増加する pH 10 付近では、ミセルが形成され始め poly(NaAMPS-co-NaMmD) 鎖が収縮するので透過係数が上昇していると考えられる。なお、ここでは透過速度が小さいためミセルの疎水性ドメインがゆっくりと形成された可

能性がある。また、低 pH 領域では BPA 吸着量が減少しているが、これはカルボン酸のプロトン化による静電反発の減少と pH 調整に使用する電解質によるイオン強度の上

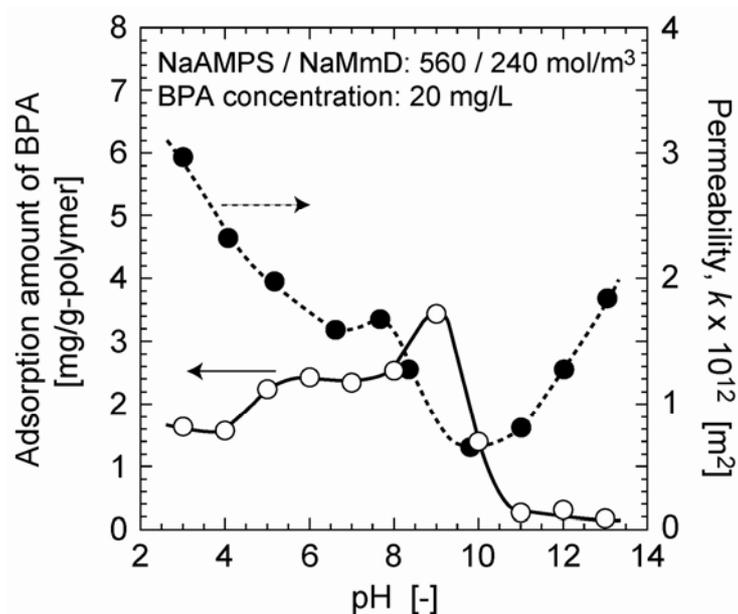


図 4-19 poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA に対する透過係数の pH 依存性と BPA の吸着量の pH 依存性の比較 (NaAMPS : NaMmD = 7 : 3)

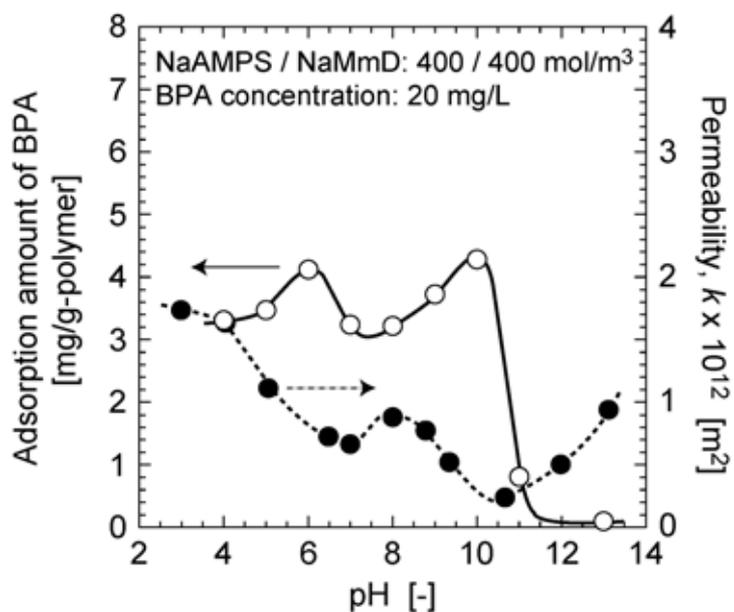


図 4-20 poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA に対する透過係数の pH 依存性と BPA の吸着量の pH 依存性の比較 (NaAMPS : NaMmD = 5 : 5)

昇により poly(NaAMPS-co-NaMmD)鎖がより収縮する（収縮も速い）ことに起因していると考えられる。

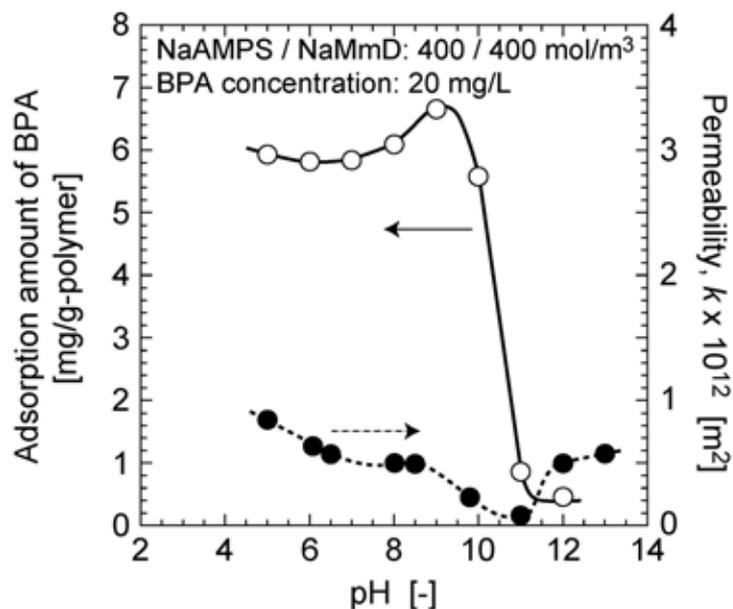


図 4-21 poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA に対する透過係数の pH 依存性と BPA の吸着量の pH 依存性の比較 (NaAMPS : NaMmD = 3 : 7)

4.3.5 ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量

図 4-22 に、poly(NaAMPS-co-NaMmD)への BPA の吸着量およびミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及ぼす透過溶液の pH の影響を示す。NaAMPS と NaMmD の共重合率が 5 : 5 の poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA による結果であり、図 4-18 においてピークの見られた pH 6、10、および poly(NaAMPS-co-NaMmD)鎖がより収縮していると考えられる pH 4 における比較を行った。

pH 4 においてミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量が極端に少ないのは、図 4-11 に示したように pH の変化速度が非常に速く、ミセルもそれに伴い早く形成されたために BPA が疎水性マイクロドメインへ取り込めなかったことが考えられる。このことは、一旦ミセルが形成されると、その疎水性マイクロドメインへ BPA 分子が侵入することが難しいことを示唆している。

pH 6 と pH 10 では全体の吸着量で比較するとほぼ同じであるが、ミセルの疎水性マ

マイクロドメインへの取り込み量は pH 10 のほうが 2 倍以上大きい。これは、pH 10 の溶液を透過した場合は透過係数が低く、図 4-6 に示したように、pH が徐々に変化するために疎水性ドメインの形成の際にその内部へ BPA が取り込まれたためと考えられる。

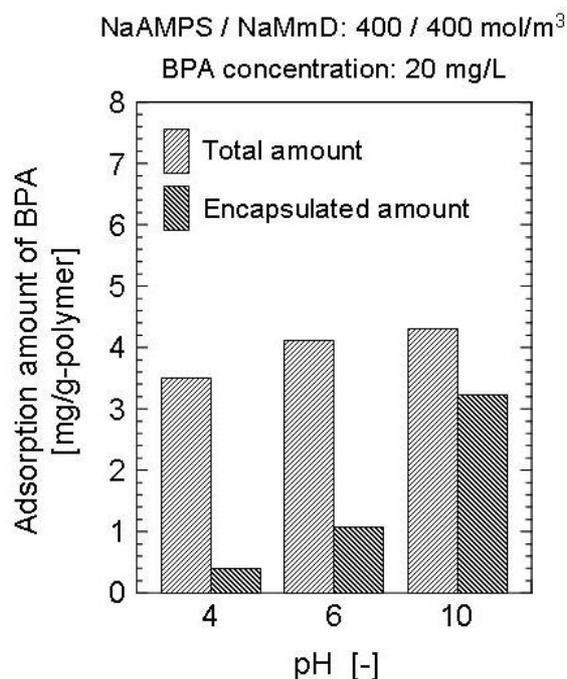


図 4-22 ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及ぼす pH の影響

図 4-23、poly(NaAMPS-co-NaMmD)への BPA の吸着量およびミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及ぼす poly(NaAMPS-co-NaMmD)の共重合割合の影響を示す。図 4-18 において、それぞれの共重合割合において BPA の吸着量が最大となる pH で比較を行った。

疎水性成分の NaMmD の共重合率が低い (NaAMPS : NaMmD = 7 : 3) 場合は、疎水基が少ないために BPA の吸着量は少なく、ミセル形成、すなわちマイクロドメインの形成がうまく行われず、ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量が少なくなったと考えられる。

一方、NaMmD の共重合割合が大きい (NaAMPS : NaMmD = 3 : 7) 場合は、疎水基が多すぎることで、BPA の吸着量が多いが、ミセル形成、言い換えれば疎水性マイクロドメインの形成がうまく行われず、結果としてマイクロドメインへの BPA の取り込み

量は少なくなったと考えられる。

以上のことから、NaAMPS と NaMmD の共重合比が等しい (NaAMPS : NaMmD = 5 : 5) の場合が最も効率よくミセルの疎水性マイクロドメインへ BPA を取り込むことができることが明らかになった。

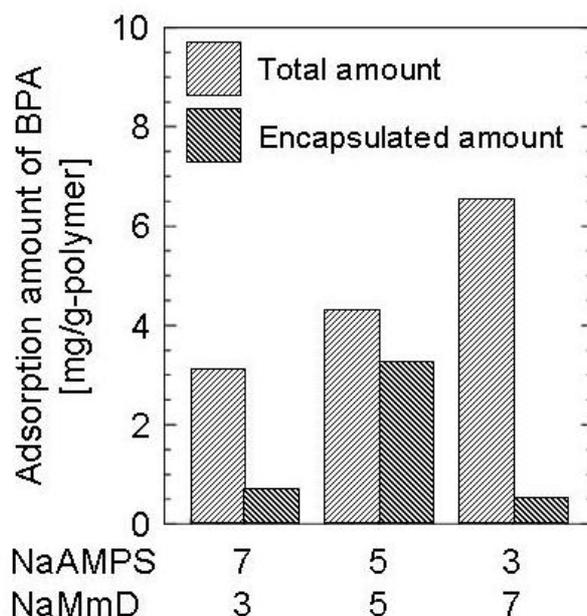


図 4-23 ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に及ぼす NaAMPS と NaMmD の共重合割合の影響

4.4 まとめ

第 4 章「poly(NaAMPS-co-NaMmD)を PEVA 多孔体にグラフトした吸着材による BPA の吸着特性」で得られた知見を以下にまとめる。

1. poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした多孔性の PEVA に所定の pH に調整した水溶液を透過すると、共重合比に関わらず、pH 9 付近から pH 5 付近までは NaMmD のプロトン化による緩衝作用により徐々に pH が変化するが、pH 4 以下では殆どのカルボン酸がプロトン化するために緩衝作用を示さず、さらにプロトン濃度も高いために急激な pH 変化を示した。

2. 透過係数は pH に大きく依存し、pH 12 付近から pH を低下させていくと、pH の調整に使用した電解質濃度の減少から poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)鎖が伸張したことで透過係数は減少し、ミセルを形成し始める pH 10 付近で最小値を示した。それ以下ではミセルの形成により poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)鎖が収縮して透過係数が再び増加した。さらに pH を下げていくと、pH 8 から 7 にかけて透過係数の若干の減少が見られ、その後再び増加した。これは、ミセル形成によるポリマー鎖の収縮と pH 調製に使用した電解質（水酸化ナトリウムあるいは塩酸）濃度の減少によるポリマー鎖の収縮緩和による影響によると考えられる。また、NaMmD の共重合割合が小さい場合、曲線は低 pH 側にシフトしたが、ミセル形成が始まる pH が若干低下することによるものと考えられる。

3. poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)をグラフトした多孔性の PEVA に所定の pH に調整した BPA 溶液を透過させると、poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)がミセルを形成すると考えられる pH 10 より低い範囲では吸着が起こり、その吸着量は透過する溶液の pH によって複雑に変化した。なお、pH 10 より高いアルカリ領域では、ほとんど吸着が起こっていない。これは poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)がミセルを形成しないこと、フェノール性水酸基を持つ BPA が高 pH 領域で解離することで、解離した NaMmD との静電反発によるものと考えられる。

4. BPA 吸着量は poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)がミセルを形成し始める pH 9 付近で最大値を示した。

5. 透過させる BPA 溶液の pH を変化させると、poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)のミセル形成速度や形成されたミセルの形状、すなわち poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)鎖の伸張、収縮が異なるため、BPA 吸着量およびミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に大きな影響を与えた。

6. poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)中の疎水性成分、すなわち NaMmD の共重合比が高いほうが BPA の吸着量は多いが、ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込みは親水性成分の NaAMPS と疎水成分の NaMmD が 5 : 5 で共重合されている場合に効率良く行われた。

参考文献

- 1) H. Tokuyama, S. Naohara, M. Fujioka, S. Sakohara, *Reactive & Functional Polym.* **68** (2008) 182–188
- 2) 永沢 満, 松原 隆, 藤田 博, 香川 琉美 ; 工業化学雑誌 **61** (12) (1958) 1611–1613
- 3) 野田一郎 ; 高分子 **31** (8) (1982) 785–791
- 4) 長迫 直, 緒方智成, 栗原清二, 野中敬正 ; ネットワークポリマー **28** (2) (2007) 76–89

第5章

**PEVA 多孔体にグラフトした pH 応答型ポリマーの BPA 吸着特性に
及ぼすポリマー中の疎水性成分の側鎖のメチレン基数の影響**

5.1 はじめに

第4章では、基材として適度な厚みと透水性をもち、機械強度が高い PEVA の多孔性支持体に pH 応答型ユニマーミセル形成ポリマーである poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトし、BPA の吸着特性に対する透過溶液の pH 依存性とポリマーの共重合割合の影響を調べた。この多孔性 PEVA を支持体として用いる方法は、連続吸着操作が可能な方法であると共に、ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取込み量の増加には pH を徐々に変化させることが重要であるという第3章の知見を具現化する方法として有効な方法であった。微量成分の吸着材として応用するためには、吸着平衡の影響を受けない疎水性マイクロドメインへの吸着が重要となる。疎水性マイクロドメインへの取込み量は上述のように pH の変化速度が重要であるが、NaAMPS と NaMmD の共重合比にも大きく依存し、NaAMPS / NaMmD = 5 : 5 の場合が最も疎水性マイクロドメインへの取込み量が多くなることを見いだされた。ミセルの形成は NaMmD のカルボン酸のプロトン化によって起こるが、poly(NaAMPS-co-NaMmD)の場合はプロトン化が起こる pH は約9であり、この時に吸着量も最大となった。しかし、この pH は実用的には高すぎると思われ、中性付近で吸着量が最大になることが望ましい。

第2章で述べたように、共重合ポリマーの疎水性成分の疎水性側鎖のメチレン基の数によって、ユニマーミセルの形成・崩壊が起こる pH が変化する。第2章で、メチレン基の数が7および5の8-methacrylamidoctanoic acid (MmO)および6-methacrylamidohexanoic acid (MmH)のナトリウム塩 (NaMmO および NaMmH) は pH がほぼ7でプロトン化が起こることを示した。ただし、これらを NaAMPS と共重合した poly(NaAMPS-co-NaMmO)および poly(NaAMPS-co-NaMmH) (図 2-1 参照) のミセル形成に関しては、前者は NaMmO のプロトン化によってミセルを形成するのに対して、後者は NaMmH のプロトン化が起こってもミセルの形成がみられないという特徴があった。そこで、本章では poly(NaAMPS-co-NaMmO)および poly(NaAMPS-co-NaMmH)をそれぞれ多孔性の PEVA にグラフトし、第4章と同様な方法で BPA の吸着特性を調べた。すなわち、BPA の吸着量に及ぼす pH の影響、および吸着した BPA の安定性について調べた。特に、ミセル形成が起こらない poly(NaAMPS-co-NaMmH)の場合は、疎水性マイクロドメインが形成されないが、この場合の吸着特性にも着目した。

5.2 実験方法

5.2.1 多孔性 PEVA への poly(NaAMPS-co-NaMmO)および poly(NaAMPS-co-NaMmH)のグラフト方法

poly(NaAMPS-co-NaMmO)および poly(NaAMPS-co-NaMmH)のグラフトに用いたプラズマ処理装置は第3章の図3-1と同じ装置である。なお、本章では、第3章および第4章とは異なり、基材表面からの重合反応を促進させることを目的として、よりエネルギーの高い酸素ラジカルを生成するペルオキシ基を基材表面に導入したプラズマ開始重合方法を用いた。また、本章でも基材には多孔性 PEVA を用いたが、第3章で用いた日立化成(株)製とは異なる細孔構造のグローリー産業(株)製のものを用いた。

5.2.1.1 多孔性 PEVA 支持体

図5-1(a)に本章で用いたグローリー産業(株)製の多孔性 PEVA の内部構造の SEM 写真を示す。また、比較のために、図5-1(b)に第4章で用いた日立化成(株)製のものを示す。グローリー産業(株)製のものは、連通孔であるのに対して、日立化成(株)製のものは、多孔質構造を形成する際に発泡を組合わせており、連通孔の他に発泡によって生成したと思われる比較的大きな孔が見える。日立化成(株)製のものは、厚さ4mm、空隙率80%、および平均細孔径60 μm である。平均細孔径が比較的大きいのは、発泡によって生じた大きな孔が影響していると思われる。一方、グローリー産業(株)

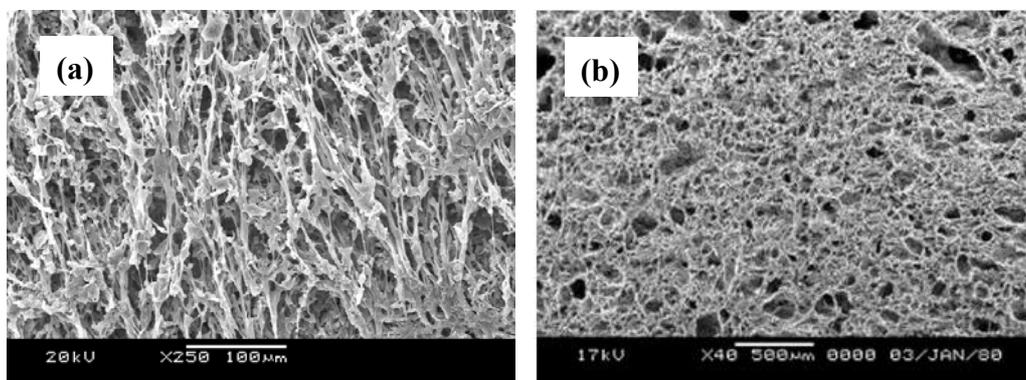


図5-1 支持体として用いた多孔性 PEVA の内部構造の SEM 写真
(a) グローリー産業(株)製、(b) 日立化成(株)製

製のものは、厚さ、空隙率、平均細孔径をある程度変えることが可能であり、本章での使用に先立って、これらの異なる PEVA 多孔体について取り扱いの容易さ、グラフトの容易さ等の観点から検討し、図 5-2 に示す厚さ 2 mm、空隙率 80%、および平均細孔径 20 μm のものを用いることとした。

5.2.1.2 パーオキシド基を導入したプラズマ開始重合方法による PEVA 多孔性支持体への poly(NaAMPS-co-NaMmH)および poly(NaAMPS-co-NaMmO)のグラフト方法

グラフト方法は基本的には第 4 章と同じであるが、ラジカルの発生にパーオキシド基を用いた。まず、第 4 章と同様に PEVA 多孔性支持体（空隙率 80%、孔径 20 μm 、厚み 2.0 mm、グローリー産業（株））を細いガラスフックを用いて反応器に吊るし、真空ポンプを用いて一晩減圧した。次に、アルゴンガスを反応器内に導入し再び減圧するという操作を 3 回繰り返す、系内をアルゴンガスで置換した。その後、真空引きを行いながらアルゴンガスを連続で導入し、アルゴンガスの流量を調整することで圧力を 10 Pa 程度に設定した。圧力が安定したら、コイルに高周波を印加し、所定時間プラズマ処理を行った¹⁾。ここまでは第 4 章と同じであるが、プラズマ処理後、パーオキシド基を導入するために、反応器に空気を 1 分間流入させた²⁾。その後、再度反応器を十分減圧し、なおかつ窒素ガスで数回置換した後、さらに十分減圧した。

次に、反応器にモノマー溶液（NaAMPS と NaMmH の混合溶液、あるいは NaAMPS と NaMmO の混合溶液）を注入した。この方法は第 4 章と同じであり、PEVA の細孔内へ溶液を導入するため減圧下で反応器に溶液を注入した。ただし、パーオキシド基から酸素ラジカルを発生させるためには 80 $^{\circ}\text{C}$ 以上に加熱する必要があるため、モノマー溶液流入後、80 $^{\circ}\text{C}$ に設定した恒温水槽に反応器ごと移した。その後、高純度窒素を 500 mol/m^3 の流量で 30 分ほど流したのち、窒素雰囲気のまま 80 $^{\circ}\text{C}$ で 100~200 時間保持した。poly(NaAMPS-co-NaMmH)あるいはpoly(NaAMPS-co-NaMmO)をグラフトした多孔性 PEVA は、未反応モノマーの除去のために 1 mol/m^3 の水酸化ナトリウム水溶液に浸し洗浄した。また、第 4 章と同様に直径 20 mm の円盤状にくり抜いたものを実験に用いた。

表 5-1 にアルゴンプラズマ処理条件および合成組成を示す。なお、パーオキシド法では高温(80 $^{\circ}\text{C}$)で重合を行うため、モノマー濃度が高くなると溶液中で重合が起こる可能性があることから、重合の際のモノマー濃度をこれまでよりも低い 400 mol/m^3 とし

た。

表 5-1 プラズマ照射条件およびモノマー組成

Plasma	Ar Pressure	10 Pa
Condition	Out put power	40 W
	Treatment time	60 s
Monomer	NaAMPS	200 mol/m ³
	NaMmO	200 mol/m ³
	NaMmH	200 mol/m ³

Support : PEVA 多孔体

Solvent : MmO, MmH : distilled water

MmD : NaOH aqueous solution water (pH 13)

Synthesis Temperature : 80 °C

Synthesis Time : 100~200 h

PEVA への poly(NaAMPS-co-NaMmH)あるいは poly(NaAMPS-co-NaMmO)のグラフト率 (PEVA 単位重量当りにグラフトされた poly(NaAMPS-co-NaMmH)あるいは poly(NaAMPS-co-NaMmO)の重量 [g-polymer/g-PEVA]) は、第 3 章で述べたようにグラフト前後の PEVA の重量差から求める方法、および全自動元素分析装置 (vario MICRO cube, Elementar 社製) による硫黄元素、窒素元素含有量の重量変化より求める方法の両方で測定を試みた。しかしながら、後述するように、明らかに poly(NaAMPS-co-NaMmH)あるいは poly(NaAMPS-co-NaMmO)がグラフトされているにもかかわらず、グラフト率は非常に低い、あるいはグラフト後の重量が低くなるという結果となった。グラフト後に直径 20 mm の円盤状にくり抜いているので、グラフト前の PEVA を直接測定することができない。そこで、グラフト前の PEVA の重量は、直径 20 mm にくり抜いた数枚の PEVA の重量を測定し、その平均をとったものとした。したがって、グラフト前の PEVA の重量が正確に測定されていないことが考えられる。また、PEVA は 80 °C に比較的長時間置いたことから、変質した可能性もある。以上のように、ここでは正確なグラフト率の測定はできなかった。

5.2.2 poly(NaAMPS-co-NaMmH)あるいは poly(NaAMPS-co-NaMmO) をグラフトした PEVA の透水性および BPA の吸着実験方法

透水性および BPA の吸着実験方法は、基本的には第 4 章と同じであるが、本章で用いた PEVA は厚さが 2 mm であり、第 4 章の場合は PEVA の厚さは 4 mm である。ただし、実験装置は同じであるので、ここでは poly(NaAMPS-co-NaMmH)あるいは poly(NaAMPS-co-NaMmO)をグラフトしていないPEVA を同様に直径 20 mm にくり抜いたものとグラフトしてある PEVA を 2 枚重ねて装置にセットした。グラフトしていない PEVA については、プラズマ処理に用いた反応器にこの PEVA を入れて減圧し、減圧下で水を注入して、PEVA の細孔内を予め水で満たしたものをを用いた。

5.2.3 ミセルの疎水性マイクロドメインへの取込量の測定方法

第 4 章と同様に、種々の pH に調整した BPA 水溶液（濃度：20 mg/L）を透過し、吸着量を測定した。吸着量は第 4 章と同様に吸着前後の濃度差から求めた。その後、塩酸で調整した pH 4 の水溶液を透過した。この目的は、形成されたミセルを崩壊させることなく、安定的に保持されている BPA 以外（ミセルの外側に疎水性相互作用により吸着している BPA）を脱着させることである。BPA が検出されなくなるまで塩酸水溶液を透過した。その後、pH 13 の水酸化ナトリウム水溶液を透過し、BPA の脱着量を測定した。この操作は、ミセルを崩壊させ、ミセル内部の疎水性マイクロドメインに安定的に保持されていた BPA を脱着させるのが目的である。

5.3 実験結果および考察

5.3.1 透過係数に及ぼす溶液の pH および疎水性成分の側鎖のメチレン基の数の影響

図 5-2 に、poly(NaAMPS-co-NaMmO)およびpoly(NaMPS-co-NaMmH)をグラフトした PEVA に対する透過係数に及ぼす pH の影響を示す。透過係数を pH の高い方から見ていくと、両方の PEVA 共に透過係数は pH 8 まで減少した後、pH 7 付近で最小となり、pH がさらに低下すると再び増加している。pH 8 以上の範囲では、poly(NaAMPS-co-NaMmD)

の場合と同様に、伸長したポリマー鎖の影響で透過係数が小さくなるが、イオン強度の増加によってポリマーの電荷が遮蔽され、結果としてポリマーの伸長が抑制されるので高pH領域では透過係数が大きくなったと考えられる^{3,4)}。pH 8付近では、イオン強度が低いためにポリマー鎖も伸張し透過係数が小さくなるが、pH 8~7ではNaMmOのカルボン酸のプロトン化が始まり、ミセルを形成するために流路が拡大して透過係数が大きくなったと考えられる。さらに、pHが低下するにつれてミセルが形成され、またイオン強度も増加するのでポリマー鎖が収縮し、透過係数が増加すると考えられる。

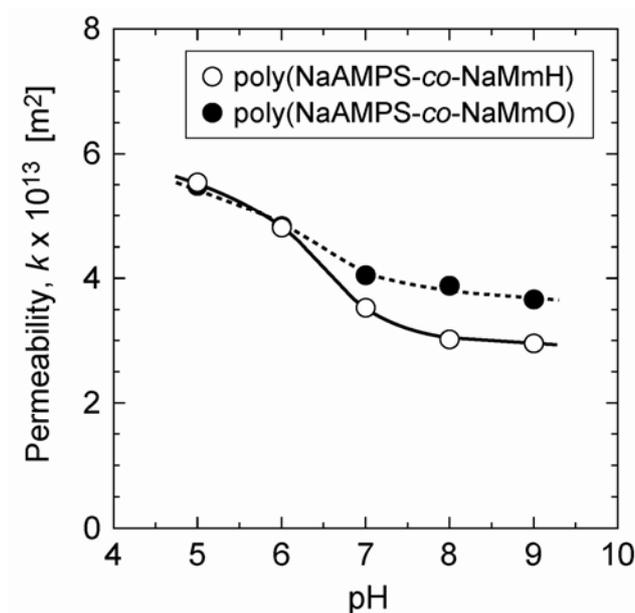


図 5-2 poly(NaAMPS-co-NaMmO)および poly(NaAMPS-co-NaMmH)をグラフトした PEVA に対する透過係数と pH の関係

5.3.2 BPA 吸着量およびミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量におよぼす溶液の pH の影響

poly(NaAMPS-co-NaMmO)をグラフトしたPEVAディスクへのBPAの吸着 図 5-3 に BPA吸着量と透過した溶液のpHの関係を示す。なお、吸着量は一般にはグラフトされているポリマーの単位重量当たりで示されるが、前述のように、正確なグラフト量を測定することが困難であったので、ポリマーをグラフトしたPEVAの単位重量当たりで示した。溶液のpHを低下させていくと、pH 10 付近から吸着量が急激に増加し、pH 9~8 で一旦増加が止まった後、再び増加して、pH 7でピークを示し、さらにpHを低下させ

ると吸着量は徐々に減少している。pH 10 以上では、既に述べたように、BPAの解離のためにNaAMPSおよびNaMmOとの静電反発により吸着が起こらないと考えられる。pH 10~7 では、既に述べたようにミセルの形成は起こらないので、観察されたBPAの吸着は伸長したpoly(NaAMPS-co-NaMmO)鎖の疎水性部分との疎水性相互作用によるものと考えられる。pH 7での急激なBPAの吸着量の増加はNaMmOのカルボン酸のプロトン化によりミセルを形成したことによると考えられる。また、pH 6 以下になるとBPA吸着量が再び減少しているのは、既に述べたようにプロトン化が急速に進み、ミセルの疎水性ドメインへBPAがうまく取込めないことによると考えられる。

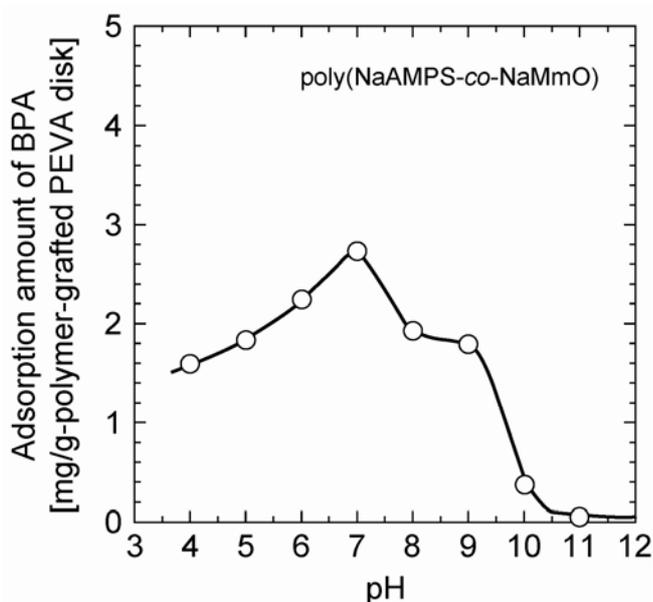


図 5-3 poly(NaAMPS-co-NaMmO)をグラフトした PEVA ディスクへの BPA 吸着量と透過液の pH の関係

図 5-4 に、吸着が起こり始めた pH 8、および吸着量のピークが見られた pH 7におけるミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量を示す。pH 8 では BPA は疎水性マイクロドメインへはほとんど取り込まれていないが、pH 7 では BPA の全吸着のうち約 8 割が疎水性マイクロドメインへ取り込まれている。これから、pH 10~7 の範囲では伸長した poly(NaAMPS-co-NaMmO)鎖の疎水性部分に疎水性相互作用によって BPA が吸着しており、これらは酸性溶液で洗浄することによって簡単に脱着するとが裏付けられた。また、ミセルの形成が起こると (pH 7 付近)、疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量が増加することが確認された。

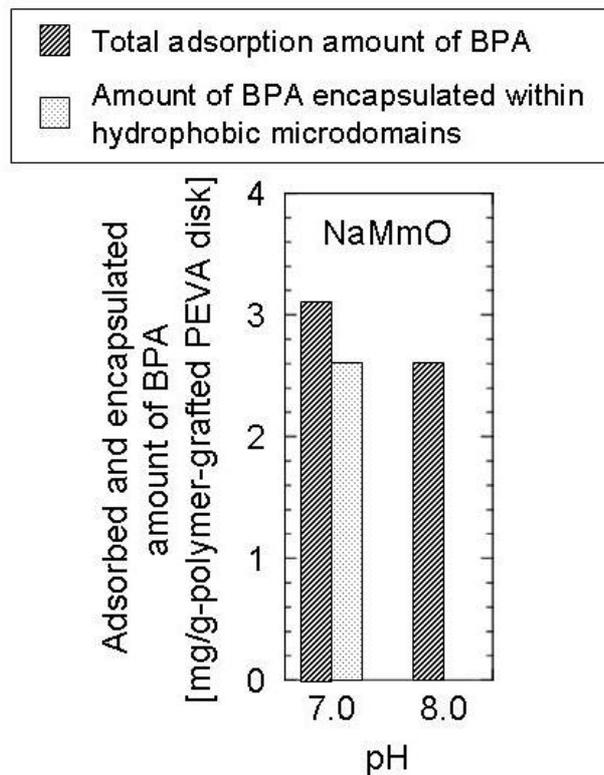


図 5-4 poly(NaAMPS-co-NaMmO)によって形成されるミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量

poly(NaAMPS-co-NaMmH)をグラフトしたPEVAディスクへのBPAの吸着 図 5-5 に BPAの吸着量と透過した溶液のpHの関係を示す。このポリマーの疎水性成分である NaMmHは、上述のように、メチレン基の数が少ないためにミセルを形成しないと考えられる。このポリマーの場合も、poly(NaAMPS-co-NaMmO)と同様に、pH 10 以上では BPAの吸着は見られず、pH 10 付近からBPAの吸着が起こっている。この場合もpH 10~7 では伸長したpoly(NaAMPS-co-NaMmH)の側鎖の疎水性部分に疎水性相互作用によって BPAが吸着しているためと考えられる。また、pH 7 以下ではBPAの吸着量が増加しているが、これはNaMmHのカルボン酸のプロトン化が起こり、疎水性が向上するためと考えられる。さらに、このポリマーの場合、poly(NaAMPS-co-NaMmO)の場合と異なっており、pH 7~5 でもBPAの吸着量がさらに増加している。これはNaMmHのカルボン酸のプロトン化が進んでもミセルを形成しないことから吸着に有効な疎水性の側鎖が減少しないためと考えられる。さらにpHが低くなり、pH 4 になるBPA吸着量が低下している。これは、NaMmHの全てがプロトン化し、溶液中のイオン強度も高くなるためにポリマ

ーが収縮し、部分的に疎水性ドメインを形成し、吸着に有効な側鎖が減少していることが考えられる。

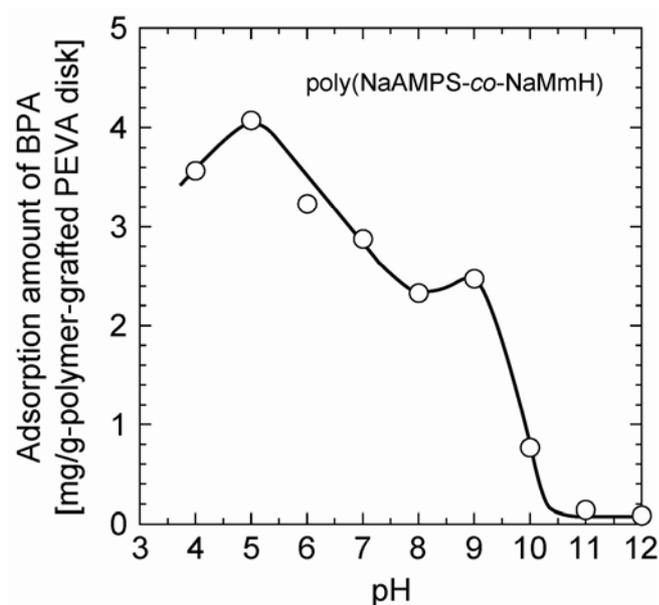


図 5-5 poly(NaAMPS-co-NaMmH)をグラフトした PEVA ディスクへの BPA の吸着量と透過溶液の pH の関係

図 5-6 に、疎水性側鎖のプロトン化が起こる前後である pH 5.5、および pH 8.5 におけるミセルの疎水性ドメインへの BPA の取り込み量を示す。どちらの pH においても、酸性溶液を透過させることによって吸着していたほとんど全ての BPA は脱着され、疎水性マイクロドメインへの取り込みは殆どみられない。このことから、poly(NaAMPS-co-NaMmH)の場合は、いずれの pH においても BPA の吸着はポリマーの構造変化によるものではなく、疎水性相互作用によって側鎖の疎水性部分に吸着されているものであると考えられる。このことから多孔性の PEVA にグラフトされた poly(NaAMPS-co-NaMmH)はミセルを形成していないことが示唆されたといえる。

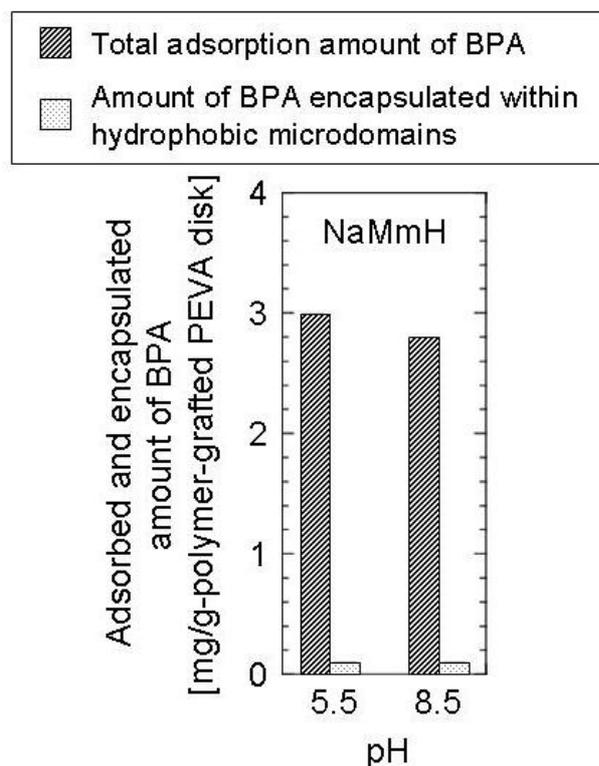


図 5-6 poly(NaAMPS-co-NaMmH)をグラフトした場合のミセルの疎水性ドメインへの BPA の取り込み量

5.3.3 透過係数と BPA 吸着量の関係

poly(NaAMPS-co-NaMmO)をグラフトした場合 図 5-7 に、透過係数およびBPA吸着量とpHの関係を示す。横軸がpH、透過係数は右側の縦軸、BPA吸着量は左側の縦軸で示してある。透過係数とBPA吸着量を比較すると、pH 10 以上での高アルカリ領域ではBPAの吸着は殆どないが、BPAの吸着量が最大となるpH 7 付近では、ミセルが形成され始めpoly(NaAMPS-co-NaMmO)鎖が収縮するので透過係数が増加している。ここでは、透過速度が小さいためミセルの疎水性ドメインがゆっくりと形成された可能性がある。また、低pH領域ではBPA吸着量が減少しているが、これはカルボン酸のプロトン化による静電反発の減少とpH調整に使用した電解質（水酸化ナトリウムあるいは塩酸）によるイオン強度の上昇によりpoly(NaAMPS-co-NaMmO)鎖がより収縮することに起因していると考えられる。

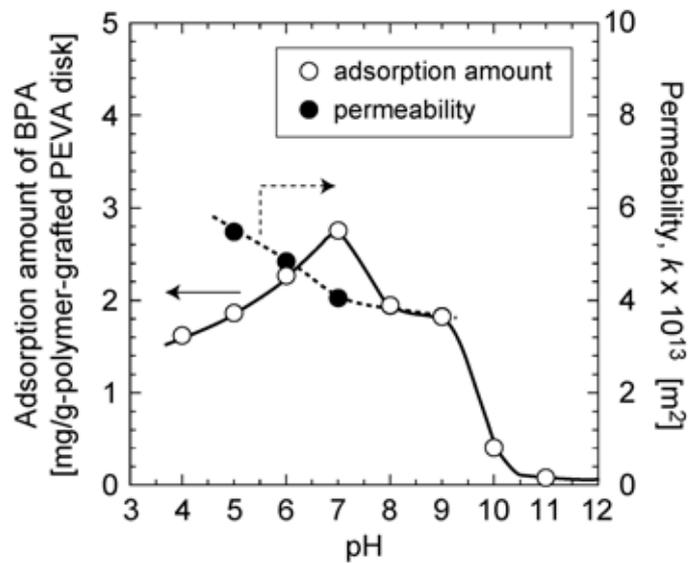


図 5-7 poly(NaAMPS-*co*-NaMmO)をグラフトした PEVA に対する透過係数と BPA 吸着量の比較

poly(NaAMPS-*co*-NaMmH)をグラフトした場合 図 5-8 に、poly(NaAMPS-*co*-NaMmO)の場合と同様に透過係数および BPA 吸着量と pH の関係を示す。透過係数と BPA 吸着量を比較すると、pH 7~5 へと pH を下げていくと、透過係数が高くなるにつ

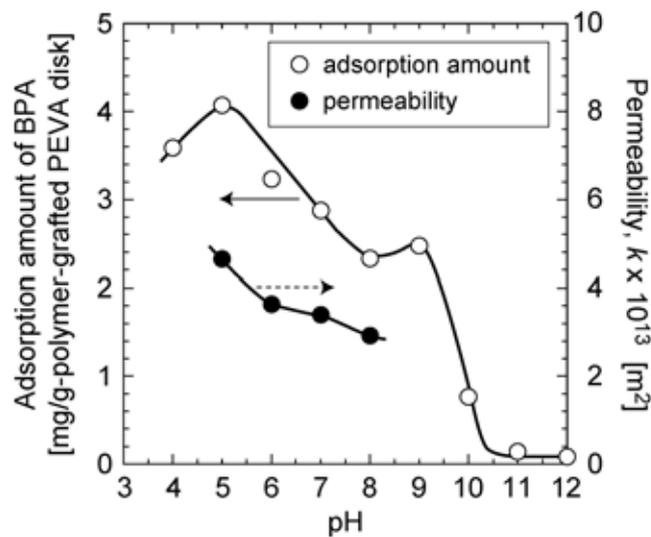


図 5-8 poly(NaAMPS-*co*-NaMmH) をグラフトした PEVA に対する透過係数と BPA 吸着量の比較

れて BPA 吸着量も増加していることがわかる。これは、ミセルを形成する poly(NaAMPS-

co-NaMmD)および poly(NaAMPS-*co*-NaMmO)をグラフトした場合とは異なる傾向である。poly(NaAMPS-*co*-NaMmH)は、pH が低くなるにつれて疎水基のプロトン化と pH 調整に使用した電解質のイオン強度の増加により、poly(NaAMPS-*co*-NaMmH)の静電反発の遮蔽が起こり poly(NaAMPS-*co*-NaMmH)鎖の収縮により透過係数が低くなるものの、ミセルを形成しないので BPA の吸着に有効な疎水性側鎖が減少しないためと考えられる。

5.4 まとめ

第5章「PEVA 多孔体にグラフトした pH 応答型ポリマーの BPA 吸着特性に及ぼすポリマー中の疎水性成分の側鎖のメチレン基数の影響」で得られた知見を以下にまとめる。

1. poly(NaAMPS-*co*-NaMmO)およびpoly(NaAMPS-*co*-NaMmH)をグラフトしたPEVAに対する透過係数は共にpH 8以上の範囲では小さくなった。これは、pH調整に使用した電解質濃度の増加により、水液中のイオン強度が高くなりポリマー鎖の伸張が抑制された結果である。poly(NaAMPS-*co*-NaMmO)の場合は、pHが8以下になるとイオン強度が低下するためにポリマー鎖は伸張し透過係数が小さくなるが、pH8~7ではNaMmOのカルボン酸のプロトン化が始まり、ミセルの形成と静電反発が緩和するためにポリマー鎖の広がりが増加するので流路が拡大して透過係数が大きくなったと考えられる。さらに、pHが低下するにつれてミセルの形成が促進されること、イオン強度が増加することでポリマー鎖が収縮し、透過係数が増加すると考えられる。poly(NaAMPS-*co*-NaMmH)の場合も同様な傾向を示すが、この場合はNaMmHがプロトン化してもミセル形成は起こらないので、pH 8以下での透過係数の増加は静電反発によるところが大きいと思われる。

2. poly(NaAMPS-*co*-NaMmO)をグラフトしたPEVAもpoly(NaAMPS-*co*-NaMmH)をグラフトしたPEVAも共に、poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)をグラフトしたPEVAと同様にpH 10付近からBPAの吸着が見られた。poly(NaAMPS-*co*-NaMmO)およびpoly(NaAMPS-*co*-NaMmH)の場合は、このpHではNaMmOおよびNaMmHのプロトン化が起こっていないことから、BPAはこれらのポリマーの疎水性部分へ疎水性相互作用で吸着していること

が考えられる。また、NaMmOおよびNaMmHがプロトン化するpH、すなわちpH 7付近でBPA吸着量はさらに増加した。

3. poly(NaAMPS-co-NaMmO)の場合は、pH 8.5では吸着していたBPAは酸性溶液を透過することで容易に脱着した。また、pH 7では酸性溶液を透過してもBPAの全吸着のうち約8割が残存していた。このことから、pH 10~7の範囲では伸長したpoly(NaAMPS-co-NaMmO)鎖の疎水性部分に疎水性相互作用によってBPAが吸着していることが示唆された。また、pH 8では残存していたBPAは形成されたミセルの疎水性マイクロドメインに取込まれていたと考えられる。したがって、ミセルの形成が起これると(pH 7付近)疎水性マイクロドメインへのBPAの取り込み量が増加することが確認された。

4. poly(NaAMPS-co-NaMmH)の場合は、poly(NaAMPS-co-NaMmO)の場合と異なって、pH 7~5でもBPAの吸着量がさらに増加している。これはNaMmHのカルボン酸のプロトン化が進んでもミセルを形成しないことから吸着に有効な疎水性の側鎖が減少しないためと考えられる。pHがさらに低下してpH 4になるとBPA吸着量が低下したが、NaMmHの全てがプロトン化し、溶液中のイオン強度も高くなるためにポリマーが収縮し、疎水性の凝集構造を形成し、吸着に有効な側鎖が減少していることが考えられる。

5. 疎水性成分の側鎖のメチレン基の数によって、吸着量が最大となるpHが変化することがわかった。具体的には、NaAMPSとNaMmDの共重合体の場合はBPA吸着量が最大となるpHは10付近であるが、メチレン基の数が少ないNaMmOとNaAMPSとの共重合体ではpH 7付近、すなわち中性領域であった。

参考文献

- 1) H. Tokuyama, S. Naohara, M. Fujioka, S. Sakohara, *Reactive & Functional Polym.* **68** (2008) 182–188
- 2) H. Kuroki, H. Ohashi, T. Ito, T. Tamaki, T. Yamaguchi, *J. Membr. Sci.* **352** (2010) 22–31.

3) 野田一郎 ; 高分子 **31** (1982) 785–791

4) 長迫 直, 緒方智成, 栗原清二, 野中敬正 ; ネットワークポリマー **28** (2) (2007) 76–89

第6章

総括

本研究では pH に応答してユニマーミセルの形成・崩壊が起こるポリマーとして、親水性成分と疎水性成分のランダム共重合ポリマーを検討した。親水性成分にはこの種の研究で従来から用いられている NaAMPS を用い、疎水性成分には、側鎖のメチレン基数の異なる 3 種類の methacrylamide 系の化合物、すなわち 12-methacrylamidododecanoic acid (MmD)、8-methacrylamidooctanoic acid (MmO) および 6-methacrylamidohexanoic acid (MmH) のナトリウム塩 (NaMmD, NaMmO および NaMmH) を用いた。市販されていない MmO および MmH については本研究で新たに合成した。NaAMPS とこれらの 3 種類の疎水性成分とのランダム共重合ポリマーを合成し、ミセル形成に及ぼす pH や共重合割合の影響等を調べるとともに、これらの共重合ポリマーをプラズマ開始重合で polypropylene (PP) 不織布や多孔性の polyethylene vinyl acetate (PEVA) ディスクにグラフトし、代表的な内分泌攪乱化学物質であるビスフェノール A (BPA) の吸着特性を検討した。ここでは、各章で得られた知見をまとめる。

第 1 章「緒論」では、pH 応答型高分子ミセルの特性と利用分野、水中の疎水性有機物の処理技術の現状と問題点、内分泌攪乱化学物質である BPA の環境および生体への影響、ポリマーの基材へのグラフト法などの調査結果を説明した。また、本研究で提案した pH 応答型高分子ミセルを用いた pH スウィングによる BPA の吸脱着法について説明するとともに、この研究の位置づけおよび目的を説明した。

第 2 章「ユニマーミセルを形成する pH 応答型ポリマーの特性評価」では、側鎖のメチレン基数が異なる疎水性成分、MmD、MmO および MmH のナトリウム塩と NaAMPS との共重合ポリマー、poly(NaAMPS-co-NaMmD)、poly(NaAMPS-co-NaMmO) および poly(NaAMPS-co-NaMmH) 中のカルボン酸の pH に対する解離挙動、およびミセル形成や崩壊に及ぼす pH の影響について検討した。その結果、以下のことが明らかになった。

1. 親水成分である NaAMPS と疎水成分である NaMmD あるいは NaMmO との共重合ポリマーは、pH スウィングによって可逆的にユニマーミセルを形成することを確認した。
2. ユニマーミセルの形成は疎水性成分の側鎖の末端のカルボキシル基のプロトン化によって起こるが、プロトン化が起こる pH は疎水性成分の側鎖のメチレン基数に依存

し、poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)の場合は pH が約 9 で、また poly(NaAMPS-*co*-NaMmO) および poly(NaAMPS-*co*-NaMmH)の場合は pH が約 7 でプロトン化が起こった。ただし、poly(NaAMPS-*co*-NaMmH)の場合はプロトン化が起こってもユニマーミセルの形成は起こらなかった。このことから、ユニマーミセルの形成にはある程度の疎水性側鎖のアルキル基の数が必要であり、NaAMPS とメタクリルアミドアルキルカルボン酸のナトリウム塩の共重合体の場合は側鎖のメチレン基の数が 7 以上であることが必要である。

3. poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)および poly(NaAMPS-*co*-NaMmO)によって形成されるポリマーコロイド、すなわちユニマーミセルの大きさは、それぞれ 5~10 nm および 10~15 nm であり、疎水性成分の側鎖の長さが長い poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)の方が大きかった。生成するユニマーミセルの疎水性ドメインの密度が異なる可能性がある。

第 3 章「PP 不織布にグラフトした poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)による BPA の吸着特性」

では、PP 不織布にプラズマ開始重合法でグラフトした NaAMPS と NaMmD の共重合ポリマーによるビスフェノール A の吸着挙動について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. プラズマ開始重合法による PP 不織布への poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)のグラフトには重合時のモノマー濃度 (NaAMPS と NaMmD の濃度) が 700 mol/m^3 以上であることが必要であった。
2. poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)をグラフトした PP 不織布は BPA 吸着後に pH 12 の水酸化ナトリウム水溶液で洗浄することで、繰り返し吸着が可能であった。また、BPA の吸着は 90 分程度で吸着平衡になった。
3. poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)をグラフトした PP 不織布への BPA の吸着には最適な溶液の pH があり、pH が 9-10 のとき BPA の吸着量は最大となった。
4. poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)をグラフトした PP 不織布の BPA 吸着量の絶対値はグラフト量の増加に伴って増加したが、poly(NaAMPS-*co*-NaMmD)単位重量当たりの吸着量では、

その傾向が逆転し、グラフト量が少ないほど poly(NaAMPS-co-NaMmD) 単位重量当たりの BPA 吸着量が大きくなった。

5. poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PP 不織布への BPA の吸着は、ミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込みとミセルの外部の疎水部への疎水性相互作用による吸着からなることが明らかとなった。その割合は poly(NaAMPS-co-NaMmD) のグラフト量および BPA 溶液濃度に依存した。

6. BPA を吸着する前に poly(NaAMPS-co-NaMmD) がミセルを形成している場合は、形成していない場合と比較して BPA 吸着量は減少した。一旦ミセルが形成されると、ミセル内への BPA の浸透は起こりにくいと考えられる。

7. BPA を吸着させる際に、溶液の pH を徐々に変化させることでミセル内への BPA の取り込み量が増加した。

第 4 章「poly(NaAMPS-co-NaMmD) を PEVA 多孔体にグラフトした吸着材による BPA の吸着特性」では、多孔性の PEVA ディスクに NaAMPS と NaMmD の共重合ポリマーをグラフトした吸着材に所定の pH の水溶液を透過させたときの透水性、および所定の pH の BPA 水溶液を透過させた時の BPA の吸着特性について検討した。また、これらに及ぼす NaAMPS と NaMmD の共重合比の影響についても検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした多孔性の PEVA に所定の pH に調整した水溶液を透過すると、共重合比に関わらず、pH 9 付近から pH 5 付近までは NaMmD のプロトン化による緩衝作用により徐々に pH が変化するが、pH 4 以下では殆どのカルボン酸がプロトン化するために緩衝作用を示さず、さらにプロトン濃度も高いために急激な pH 変化を示した。

2. 透過係数は pH に大きく依存し、pH 12 付近から pH を低下させていくと、pH の調整に使用した電解質濃度の減少から poly(NaAMPS-co-NaMmD) 鎖が伸張したことで透過係

数は減少し、ミセルを形成し始める pH 10 付近で最小値を示した。それ以下ではミセルの形成により poly(NaAMPS-co-NaMmD)鎖が収縮して透過係数が再び増加した。さらに pH を下げていくと、pH 8 から 7 にかけて透過係数の若干の減少が見られ、その後再び増加した。これは、ミセル形成によるポリマー鎖の収縮と pH 調製に使用した電解質（水酸化ナトリウムあるいは塩酸）濃度の減少によるポリマー鎖の収縮緩和による影響によると考えられる。また、NaMmD の共重合割合が小さい場合、曲線は低 pH 側にシフトしたが、ミセル形成が始まる pH が若干低下することによるものと考えられる。

3. poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした多孔性の PEVA に所定の pH に調整した BPA 溶液を透過させると、poly(NaAMPS-co-NaMmD)がミセルを形成すると考えられる pH 10 より低い範囲では吸着が起こり、その吸着量は透過する溶液の pH によって複雑に変化した。なお、pH 10 より高いアルカリ領域では、ほとんど吸着が起こっていない。これは poly(NaAMPS-co-NaMmD)がミセルを形成しないこと、フェノール性水酸基を持つ BPA が高 pH 領域で解離することで、解離した NaMmD との静電反発によるものと考えられる。

4. BPA 吸着量は poly(NaAMPS-co-NaMmD)がミセルを形成し始める pH 9 付近で最大値を示した。

5. 透過させる BPA 溶液の pH を変化させると、poly(NaAMPS-co-NaMmD)のミセル形成速度や形成されたミセルの形状、すなわち poly(NaAMPS-co-NaMmD)鎖の伸張、収縮が異なるため、BPA 吸着量およびミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量に大きな影響を与えた。

6. poly(NaAMPS-co-NaMmD)中の疎水性成分、すなわち NaMmD の共重合比が高いほうが BPA の吸着量は多いが、ミセルの疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込みは親水性成分の NaAMPS と疎水成分の NaMmD が 5 : 5 で共重合されている場合に効率良く行われた。

第 5 章「PEVA 多孔体にグラフトした pH 応答型ポリマーの BPA 吸着特性に及ぼすポリ

「マー中の疎水性成分の側鎖のメチレン基数の影響」では、第4章の NaMmD とは疎水性側鎖のメチレン基数の異なる NaMmO または NaMmH と NaAMPS との共重合ポリマーを多孔性の PEVA ディスクにグラフトした吸着材を作製し、これに所定の pH の水溶液を透過させたときの透水性、所定の pH の BPA 水溶液を透過させた時の BPA の吸着特性について検討した。その結果、以下のことが明らかとなった。

1. poly(NaAMPS-co-NaMmO)およびpoly(NaAMPS-co-NaMmH)をグラフトしたPEVAに対する透過係数は共にpH 8以上の範囲では小さくなった。これは、pH調整に使用した電解質濃度の増加により、水液中のイオン強度が高くなりポリマー鎖の伸張が抑制された結果である。poly(NaAMPS-co-NaMmO)の場合は、pHが8以下になるとイオン強度が低下するためにポリマー鎖は伸張し透過係数が小さくなるが、pH8~7ではNaMmOのカルボン酸のプロトン化が始まり、ミセルの形成と静電反発が緩和するためにポリマー鎖の広がりが増えるので流路が拡大して透過係数が大きくなったと考えられる。さらに、pHが低下するにつれてミセルの形成が促進されること、イオン強度が増加することでポリマー鎖が収縮し、透過係数が増加すると考えられる。poly(NaAMPS-co-NaMmH)の場合も同様な傾向を示すが、この場合はNaMmHがプロトン化してもミセル形成は起こらないので、pH 8以下での透過係数の増加は静電反発によるところが大きいと思われる。

2. poly(NaAMPS-co-NaMmO)をグラフトした PEVA も poly(NaAMPS-co-NaMmH)をグラフトした PEVA も共に、poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PEVA と同様に pH 10 付近から BPA の吸着が見られた。poly(NaAMPS-co-NaMmO)および poly(NaAMPS-co-NaMmH)の場合は、この pH では NaMmO および NaMmH のプロトン化が起こっていないことから、BPA はこれらのポリマーの疎水性部分へ疎水性相互作用で吸着していることが考えられる。また、NaMmO および NaMmH がプロトン化する pH、すなわち pH 7 付近で BPA 吸着量はさらに増加した。

3. poly(NaAMPS-co-NaMmO)の場合は、pH 8.5 では吸着していた BPA は酸性溶液を透過することで容易に脱着した。また、pH 7 では酸性溶液を透過しても BPA の全吸着のうち約 8 割が残存していた。このことから、pH 10~7 の範囲では伸長した poly(NaAMPS-co-

NaMmO)鎖の疎水性部分に疎水性相互作用によって BPA が吸着していることが示唆された。また、pH 8 では残存していた BPA は形成されたミセルの疎水性マイクロドメインに取込まれていたと考えられる。したがって、ミセルの形成が起こると (pH 7 付近) 疎水性マイクロドメインへの BPA の取り込み量が増加することが確認された。

4. poly(NaAMPS-co-NaMmH)の場合は、poly(NaAMPS-co-NaMmO)の場合と異なって、pH 7~5 でも BPA の吸着量がさらに増加している。これは NaMmH のカルボン酸のプロトン化が進んでもミセルを形成しないことから吸着に有効な疎水性の側鎖が減少しないためと考えられる。pH がさらに低下して pH 4 になると BPA 吸着量が低下したが、NaMmH の全てがプロトン化し、溶液中のイオン強度も高くなるためにポリマーが収縮し、疎水性の凝集構造を形成し、吸着に有効な側鎖が減少していることが考えられる。

5. 疎水性成分の側鎖のメチレン基の数によって、吸着量が最大となる pH が変化することがわかった。具体的には、NaAMPS と NaMmD の共重合体の場合は BPA 吸着量が最大となる pH は 10 付近であるが、メチレン基の数が少ない NaMmO と NaAMPS との共重合体では pH 7 付近、すなわち中性領域であった。

本研究の総括として以下の点が挙げられる。pH 応答型ユニマーミセル形成ポリマーは、酸性領域では疎水性ドメインを形成し疎水性物質を安定的に保持することができるので、吸着平衡とは無関係に低濃度の疎水性物質を吸着できる可能性がある。また、各種基材上にこの種のポリマーをグラフトした場合でも、ミセル形成、崩壊を pH で制御できることから、pH 操作により再生が可能な吸着材が作製可能といえる。さらに、ポリマーの疎水性成分の側鎖のメチレン基の数によって最大吸着量を与える pH を調整することが可能であり、NaMmO を用いた場合には中性付近で吸着量が最大となった。これらの知見が得られたことから本研究の目的は達成されたといえる。しかしながら、本研究では極低濃度の疎水性物質の吸着に対する十分な検討をするには至っておらず、これは今後の課題である。pH 応答型ユニマーミセル形成ポリマーのコンセプトは、水中の疎水性物質の分離以外にもイオン性物質の分離をはじめ、ドラッグデリバリーシステム等の物質キャリアー、その他に皮膚へ貼り付けるパットなどの物質の除放性を必要とする分野や分子レベルのセンサーとしての応用等への展開が可能であると考えられる。

謝辞

本論文は筆者が広島大学大学院 工学研究科 化学工学専攻 博士課程後期に在学中の研究成果をまとめたものである。研究を進めるにあたり、化学工学専攻教授 迫原先生には指導教員として本研究の実施の機会を与えていただき、その遂行にあたって終始、熱心にご指導いただきました。深く御礼申し上げます。化学工学専攻教授 滝島先生、応用化学専攻教授 塩野先生並びに、化学工学専攻准教授 飯澤先生には副査としてご助言を頂くとともに本論文の細部にわたりご指導いただきました。ここに感謝の意を表します。研究の相談に親身に乘っていただいた化学工学専攻 後藤先生に深く感謝しています。

共同研究者である木全君、原田君、松本君とはディスカッションすることで、実験に対する考察が深まりました。また、実験や発表に全力で打ち込む姿勢は励みにもなりました。ここに感謝の意を表します。

2011～2014 年に研究室に在籍していた学生の皆様には、通学する機会は少なかったのですが、暖かく接して頂き大変感謝しています。

KJ ケミカルズ株式会社 丸山事業部本部長には、貴重な機会を与えて頂きました。また、様々な面で協力、ご指導頂きました。同社開発研究部 増田課長、同社生産部 中島課長には社内及び社外での活動を行うことに協力して頂きました。ここに感謝の意を表します。

熊本県産業技術センター材料地域資源室主幹 永岡様、同室主任 城崎様、同室主任 堀川様には粒度分布測定器、元素分析装置の使用に関して、協力と技術指導を頂きました。心から感謝しています。

最後に、この3年間を支えてくれた家族、友人に心から感謝しています。本当にありがとうございました。

2014年7月16日