

## 論文の要旨

題 目 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)

氏 名 寺本 広司

### 第 1 章 「緒論」

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。その中の一つに親水性成分の 2-(acrylamido)-2-methylpropanesulfonic acid のナトリウム塩 (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の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 pH 応答型ユニマーミセル形成ポリマーがある。このポリマーの特徴として、水中で pH に応答して、低 pH のときには単分子でミセルを形成し、高 pH では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がある。現在、水中の有害な疎水性物質には、環境基準法や水質汚濁防止法等で規制値が設けられている。しかし、bisphenol-A (BPA) 等の内分泌攪乱化学物質は人体に影響が無いとされる耐容接種量より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。水中の疎水的な化学物質の除去法としては、主には活性炭などを用いた吸着分離法があるが、吸着平衡があるために低濃度での除去が困難なことや吸着材の再生に係る費用が高い等の課題がある。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。

### 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」

pH 応答型ミセル形成ポリマーがミセルを形成する pH は疎水性成分であるアクリルアミドアルキルカルボン酸の疎水性側鎖のメチレン基数に依存することが知られている。そこで、本章では疎水性成分中の側鎖のメチレン基数の異なるモノマーを合成し、これらのナトリウム塩と 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側鎖のメチレン基数の影響について検討した。なお、アクリルアミドアルキルカルボン酸に代わって工業的に供給のあるメタクリルアミドアルキルカルボン酸を用い、側鎖

中の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。

疎水性成分の側鎖のメチレン基数が 6 および 8 の NaMmH および NaMmO は pH が 7 付近でプロトン化が起り、12 の NaMmD は pH が約 9 でプロトン化が起こった。poly(NaAMPS-co-NaMmH)および poly(NaAMPS-co-NaMmD)はプロトン化に伴ってミセルの形成が起ったが、メチレン基の数が少ない poly(NaAMPS-co-NaMmH)の場合は NaMmH がプロトン化してもミセルの形成は起らないことを確認した。

### 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」

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、基材としてポリプロピレン (PP) 不織布を用い、これにプラズマ開始重合法により poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトし、BPA の吸着特性を調べた。特に、pH およびポリマーのグラフト量が BPA の吸着挙動へ及ぼす影響、および BPA 分子の吸着形態を調べた。さらに、pH の変化速度が BPA の吸着挙動へ及ぼす影響を調べた。

poly(NaAMPS-co-NaMmD)をグラフトした PP 不織布への BPA の吸着量は、pH が 9-10 のとき最大となった。また、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り、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。さらに、微量成分の分離には、吸着平衡の影響を受けないミセルの疎水性マイクロ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を見出した。

### 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」

ミセルの疎水性マイクロドメインへの取込み量は BPA 溶液の pH をゆっくり低下することで多くなるが、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、適度な厚みと透水性をもち、機械的強度が高い polyethylene vinyl acetate (PEVA)の多孔性支持体を選定し、poly(NaAMPS-co-NaMmD)をプラズマ開始重合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 pH 依存性、および NaAMPS と NaMmD の共重合割合の影響を調べた。

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)鎖が伸張する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くなると、透過係数が最小となる pH は低 pH 側にシフトした。BPA

吸着量は pH が 10 以下になると急激に増加し、pH 9 付近で最大値を示した。しかし、吸着量は透過する溶液の pH によって複雑に変化した。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生成ミセルの形状が異なるため、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るものと考えられる。さらに、疎水性成分の NaMmD の共重合割合が大きいほうが 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」

poly(NaAMPS-co-NaMmD) のミセルの形成は pH 9 付近で起こり、この時に BPA の取り込み量も最大となった。しかし、実用的には中性付近で吸着量が最大になることが望ましい。そこで、中性付近でミセル形成が起こる poly(NaAMPS-co-NaMmO)、および中性付近でカルボン酸のプロトン化は起こるがミセル形成が起こらない 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。BPA の吸着は共に pH 10 付近から見られ（疎水性部分へ疎水性相互作用による吸着）、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。また、NaMmO と NaAMPS との共重合体ではミセルの疎水性マイクロドメインへ効果的に BPA が取り込まれたが、ミセルの形成が起こらない NaMmH との共重合体では BPA を安定的に保持することはできないことが確認された。

#### 第 6 章 「総括」

第 2 章から第 5 章までで得られた結果を以下に総括する。

第 2 章では、poly(NaAMPS-co-NaMmD) と poly(NaAMPS-co-NaMmO) はミセルを形成し、その pH はそれぞれカルボン酸のプロトン化が始まる pH 9 および 7 付近であることを見いだした。さらに、疎水性成分のメチレン基数が少ない poly(NaAMPS-co-NaMmH) はミセルを形成しないことを確認した。

第 3 章では、PP 不織布に poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした吸着材は、コンセプトの通り pH スイングにより BPA の吸脱着が可能であること、ミセルの疎水性マイクロドメインへの取り込み量が pH の変化速度に依存することを見出した。

第 4 章では、poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PEVA 多孔体の透水性は pH に依存し、透過させる BPA 水溶液の pH を選ぶことによって効果的にミセルの疎水性マイクロドメインへ BPA を取り込むことが可能なことを見出した。

第 5 章では、メチレン基数が 8 の NaMmO を共重合した場合には中性付近で BPA 吸着量が最大となること、メチレン基数が 6 の NaMmH を共重合した場合はミセルが形成されないため、BPA を安定的に吸着できないことを見出した。