

## 科学研究費助成事業（科学研究費補助金）研究成果報告書

平成 24 年 5 月 11 日現在

機関番号：15401

研究種目：基盤研究（C）

研究期間：2009～2011

課題番号：21560778

研究課題名（和文） 刺激応答型ユニマーミセルを用いた内分泌攪乱化学物質の分離システムの開発

研究課題名（英文） Development of separation system of endocrine disruptors by stimuli responsive unimolecular micelles

研究代表者

迫原 修治 (SAKOHARA SHUJI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80108232

研究成果の概要（和文）：

2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩 (NaAMPS) と 12-メタクリルアミドドデカン酸のナトリウム塩 (NaMmD) の共重合ポリマーを高分子基材にグラフトし、代表的な内分泌攪乱化学物質のビスフェノール A (BPA) の吸・脱着特性を検討した。このポリマーは pH が 10 以下になるとミセルを形成し、BPA を吸着した。一方、pH 10 以上ではミセルが崩壊し、BPA が脱着された。BPA はミセル内の疎水性ドメインに安定に保持され、その量は NaAMPS と NaMmD との共重合比および pH の変化速度に依存した。これらの結果から、分離システム開発に関する指針が得られた。

研究成果の概要（英文）：

A copolymer of sodium 2-(acrylamido)-2-methylpropane-sulfonate (NaAMPS) and sodium 12-methacrylamido-dodecanoate (NaMmD) was grafted on the polymer support, and the adsorption/desorption behaviors of bisphenol-A (BPA), which is a representative hydrophobic endocrine disruptor, were examined. This polymer formed a micelle at pH below 10, and adsorbed BPA molecules. On the other hand, at pH above 10, the micelle disintegrated, and BPA molecules were desorbed. The BPA molecules were hold stably in the hydrophobic microdomain in the micelle, and the amount depended on the composition of NaAMPS and NaMmD, and the changing rate of the pH of the solution. From these results, the lodestar for the development of the separation system was obtained.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2009年度	2,400,000	720,000	3,120,000
2010年度	800,000	240,000	1,040,000
2011年度	600,000	180,000	780,000
年度			
年度			
総計	3,800,000	1,140,000	4,940,000

研究分野：高分子工学

科研費の分科・細目：プロセス工学・化工物性・移動操作・単位操作

キーワード：ユニマーミセル、pH 応答性、プラズマ開始重合、グラフト、ポリプロピレン不織布、ポリオレフィン多孔体、ビスフェノール A、吸着

## 1. 研究開始当初の背景

環境中あるいは排水中の低濃度の内分泌

攪乱化学物質の分離除去が大きな問題となっていることは周知の通りである。内分泌攪

乱化学物質の多くは疎水性であり、これらを効率よく分離する手法として感温性ポリマーの親・疎水転移を利用した分離法など新しい方法が提案され、注目されている。しかし、これらの方法の問題点は吸着平衡が存在するために低濃度の物質の除去が困難なことである。

一方、単一ポリマーでミセルを形成し、しかも pH に応答してミセルの形成・崩壊が起こるポリマーが報告されている。このようなポリマーを用いると、内分泌攪乱化学物質のような疎水性物質はミセル内の疎水性ドメインに安定に保持されることが期待される。そこで、このようなポリマーを支持体にグラフトした分離材を作製すると、低濃度の内分泌攪乱化学物質の除去システム (pH スイングによる可逆的な取り込み・放出システム) を構築できる可能性がある。

## 2. 研究の目的

pH 応答型のミセル形成ポリマーとして、比較的長い疎水性側鎖の末端にイオン基を持つ 12-メタクリルアミドドデカン酸のナトリウム塩 (NaMmD) と 2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸のナトリウム塩 (NaAMPS) の共重合ポリマー (poly(NaAMPS-co-NaMmD)) に着目した。このポリマーをプラズマ開始重合法によってポリプロピレン不織布およびポリオレフィン多孔体にグラフトした吸着材を作製し、低濃度内分泌攪乱化学物質の吸着分離システム構築の可能性を明らかにすることを目的とした。なお、内分泌攪乱化学物質には代表的なビスフェノール A (BPA) を用いた。

## 3. 研究の方法

### (1) NaAMPS と NaMmD の共重合ポリマーのミセル形成 (pH 応答性) の確認

AMPS および MmD のナトリウム塩 (NaAMPS および NaMmD) はメタノール中で水酸化ナトリウムを用いた中和反応によって調整した。図 1 に、これらの化学構造を示す。共重合ポリマー、poly(NaAMPS-co-NaMmD) の合成はラジカル重合法で行い、種々の共重合率のものを合成した。これらの共重合ポリマーの pH 応答性、すなわちミセルの形成・崩壊は、ポリマー水溶液の滴定曲線の測定、チンダル光の観察、ミセル径の測定等によって評価した。

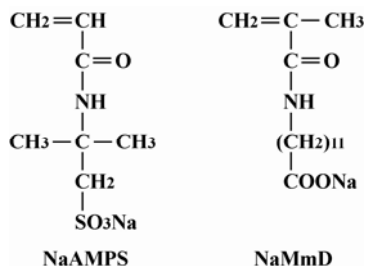


図 1 NaAMPS および NaMmD の化学構造

(2) poly(NaAMPS-co-NaMmD) の基材への固定  
 基材への固定、すなわちグラフトはプラズマ開始重合法を用いて行った。図 2 にプラズマ処理装置の概略を示す。なお、基材にはポリプロピレン (PP) 不織布 (出光ユニテック製) およびポリオレフィン多孔体 (日立化成製) を用いた。

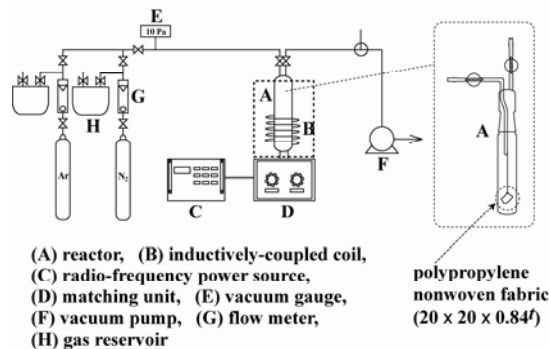


図 2 プラズマ処理装置

### (3) poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PP 不織布の BPA の吸着特性の検討

この実験に必要な BPA の濃度の測定は、分光光度計および電気化学検出器を備えた液体クロマトグラフを用いて行った。

#### ① pH スイングによる BPA の吸・脱着

pH 13 の NaOH 水溶液に浸しておいた poly(NaAMPS-co-NaMmD) グラフト PP 不織布を所定濃度の BPA を含む pH 9.5 の溶液に浸し、吸着量を測定した。その後、再び pH 13 の NaOH 水溶液に浸して BPA を脱着させ、これを再び pH 9.5 の BPA 水溶液に浸して吸着量を測定した。この操作を数回繰り返した。

#### ② 吸着量に及ぼす pH およびグラフト量の影響の測定

ポリマーのグラフト量が異なる 3 種類の PP 不織布を用意し、それぞれについて種々の pH の BPA 溶液中での吸着量を測定した。

#### ③ BPA 吸着速度の測定

ポリマーをグラフトした PP 不織布を pH 9.5 の BPA 水溶液に浸し、所定時間ごとに溶液中の BPA 濃度を測定し、吸着量を求めた。吸着量が平衡に達するまで測定した。

#### ④ ミセル内の疎水性ドメインへの取り込み量の測定

ポリマーへの BPA の吸着には、ミセル内の疎水性ドメインに取り込まれたものと、ミセル外の疎水部へ疎水性相互作用によって吸着するものがある。疎水性ドメインへの吸着量は次のようにして求めた。まず、BPA の吸着後、ポリマーを pH 4 の HCl 水溶液で洗浄し、ミセル外に吸着しているものを取り除いた。その後、これを pH 13 の NaOH に浸けてミセルを崩壊させ、疎水性ドメインに取り込まれた BPA を脱着させてその量を測定した。

(4) ポリマーをグラフトした多孔体の BPA 吸着特性

連続操作によって BPA を吸着するシステムとして、ポリオレフィン多孔体にポリマーをグラフトし、これに種々の pH の BPA 水溶液を透過させてその吸着特性を調べた。

① 透水性の測定

透水性は次式で定義する透過係数  $k$  で評価した。ここで、 $Q$  は透過速度、 $A$  は透過面積、 $\Delta p$  は多孔体両面の圧力差、 $\eta$  は液の粘度、 $L$  は多孔体の厚さ、 $\rho$  は液の密度、 $h$  は多孔体上部の液の高さ、 $g$  は重力加速度である。透過係数は、図 3 に示す装置を用いて、水柱高さの経時変化を測定して求めた。

$$Q = Ak \frac{\Delta p}{\mu L} = Ak \frac{\rho g (h + L)}{\mu L} \quad (1)$$

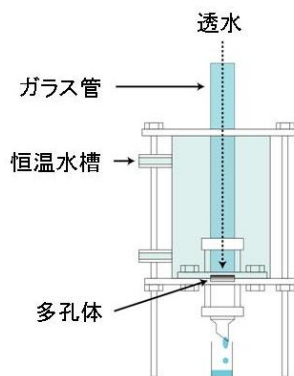


図 3 多孔体の透水実験装置

② 透過液の pH の経時変化および BPA 吸着量の測定

図 3 に示した装置を用いて、予め pH 13 の NaOH 水溶液に浸しておいた多孔体に所定の pH および濃度に調整した BPA 水溶液を透過させ、透過液の pH および BPA 濃度を測定した。BPA 濃度の変化から吸着量を求めた。また、PP 不織布を用いた場合と同様な方法、すなわち、一旦 BPA を吸着させた後、pH 4 の HCl 水溶液で洗浄してミセル外に吸着している BPA を除去して、ミセル内の疎水性ドメインへ取り込まれている BPA の量を求めた。

4. 研究成果

(1) poly(NaAMPS-co-NaMmD) のミセル形成条件の検討

図 4 に、poly(NaAMPS-co-NaMmD) の滴定曲線を示す。この図から、このポリマーは pH 9 から 5 にかけて NaMmD のプロトン化が起こっていることが推察される。

図 5 にチンダル光の観察結果を示す。pH 10 では弱いチンダル光が観察されるが pH 9 では強いチンダル光が観察されており、pH 9 から 10 付近でユニマーミセルの形成が促進されると考えられる。

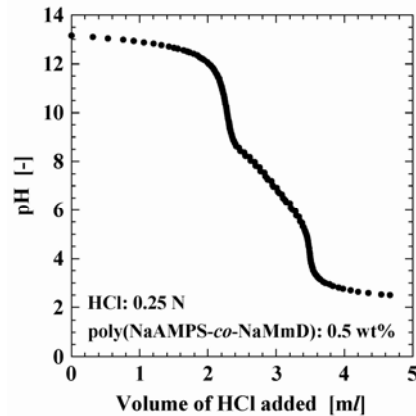


図 4 poly(NaAMPS-co-NaMmD) 水溶液の滴定曲線

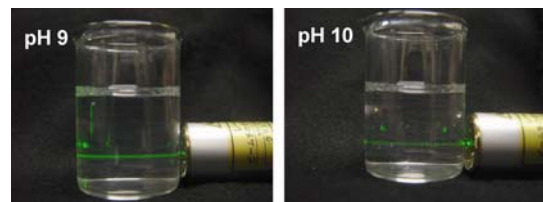


図 5 ポリマー水溶液のチンダル光

(2) 基材への poly(NaAMPS-co-NaMmD) のグラフト

プラズマ処理条件は、これまでの知見に基づいて決定し、重合条件、主にモノマーの NaAMPS および NaMmD の濃度、および溶媒の pH について検討した。重合時間を一定にしてグラフト量を測定したところ、ポリマー濃度は全モノマー濃度が  $700 \text{ mol/m}^3$  以上でグラフト量が急激に増加した。また、これらの濃度のポリマーを重合するためには溶媒の pH を 13 程度に上げる必要があった。以下の実験では、全モノマー濃度は  $700 \text{ mol/m}^3$  以上、pH は約 13 で重合を行った。

(3) poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PP 不織布の BPA 吸・脱着特性

① pH スイングによる BPA の可逆的吸・脱着の確認

図 6 に、繰返し吸着実験の結果の一例を示す。2 回目の吸着量は 1 回目の吸着量に比べて低下したが、それ以降はほぼ一定の吸着量を示した。このことから、pH スイングによって可逆的に吸・脱着が起こることが確認できたといえる。

② BPA 吸着量に及ぼす poly(NaAMPS-co-NaMmD) のグラフト量および pH の影響

図 7 に、グラフト量の異なる 3 種類の PP 不織布を用いて測定した BPA 吸着量と pH の関係を示す。ポリマーの合成組成は NaAMPS、NaMmD 共に  $400 \text{ mol/m}^3$  である。いずれのグラフト量の場合も pH が 8.5~9 で吸着量が最大になっている。これは、pH が高い場合はミセ

ルの形成が起こらないために、また pH が低下するとポリマーの凝集が起こるために、いずれも BPA が効率よく吸着できないと考えられる。また、グラフト量が多くなると単位ポリマー当たりの吸着量が低下している。これは、グラフト量が多くなると重合の過程で物理架橋が起こり、ポリマーとして十分機能できなくなるためと考えられる。

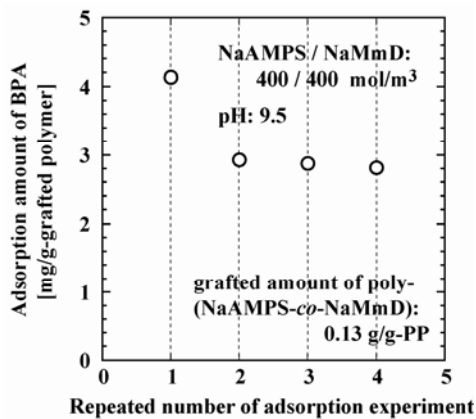


図 6 繰り返し吸着実験結果

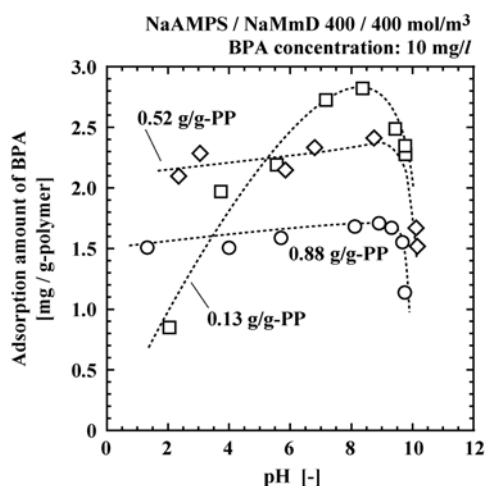


図 7 BPA 吸着量に及ぼす溶液の pH およびポリマーのグラフト量の影響

### ③ BPA の吸着速度

図 8 に BPA の吸着速度の測定結果を示す。およそ 1.5 時間で吸着平衡に達しているのがわかる。ポリマーをグラフトしても、吸着は比較的速いといえる。

### ④ BPA の平衡吸着量と疎水性ドメインへの取り込み量

図 9 に BPA の平衡吸着量、ミセル外の疎水部への疎水性相互作用による吸着量、ミセル内の疎水性ドメインへの取り込み量を示す。BPA 濃度の増加に伴って吸着量は増加しているが、ミセル内の疎水性ドメインへの取り込み量は、ミセル外への吸着量に比べて小さい。また、この傾向は、BPA 濃度が低いときに顕著に見られる。低濃度の BPA の吸着には、ミ

セル内の疎水性ドメインへの吸着量を増加させることが重要である。

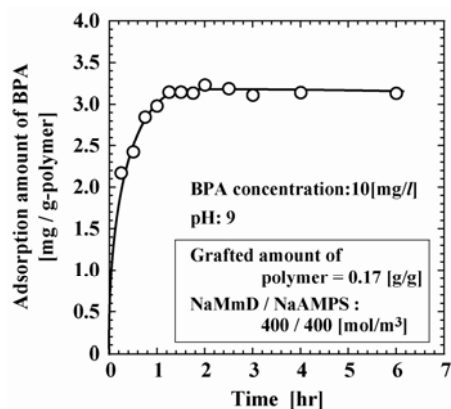


図 8 BPA の吸着速度

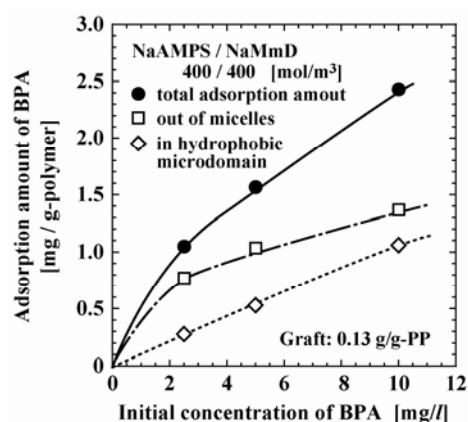


図 9 BPA の吸着量、ミセル外への吸着量およびミセル内の疎水性ドメインへの取り込み量に及ぼす BPA 濃度の影響

### ⑤ 疎水性ドメインへの BPA の取り込み量の改善の検討

これまでの検討から、一旦ミセルができるとミセル内へ BPA が進入することは難しいと考えられる。そこで、pH を徐々に変化させてミセルの形成速度を制御することを検討した。まず、pH 約 12 の BPA 溶液中に poly (NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした PP 不織布を浸し、所定濃度の HCl 水溶液を 1 時間毎に 1 滴ずつ加え、その都度吸着量を測定した。図 10 に pH と吸着量の関係を示す。pH 11.5 付近まではほとんど吸着は見られないが、pH がさらに低下すると、pH の低下に伴って吸着量は増加し、やがて平衡吸着量に達した。

図 11 は、平衡吸着量に達したときの BPA の吸着量、ミセル外に疎水性相互作用で吸着した量およびミセル内の疎水性ドメインに取り込まれた BPA の量を示したものであり、pH を一度に変化させた場合と比較してある。pH を徐々に変化させることによってミセル外への吸着量は減少し、ミセルへの取り込み量が著しく増加している。結果として全体の吸着量も増加している。

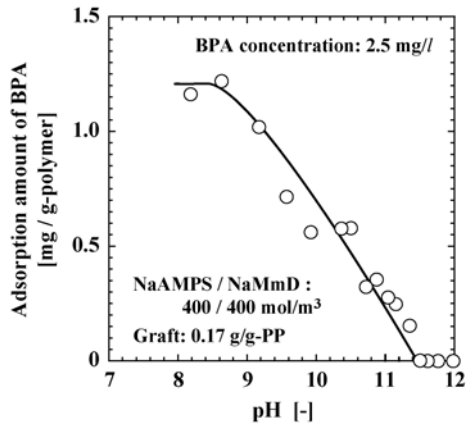


図 10 pH を徐々に変化させた場合の BPA 吸着量の変化

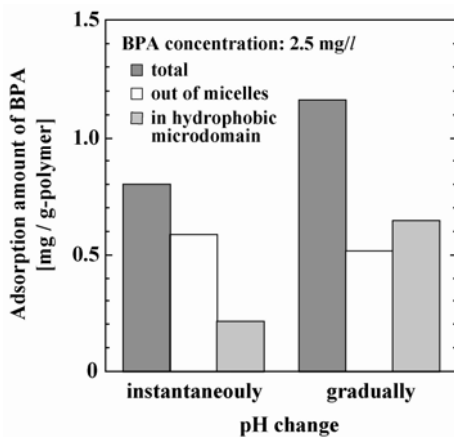


図 11 pH を徐々に変化させた場合と瞬時に変化させた場合の BPA 吸着量、ミセル外への BPA 吸着量およびミセル内の疎水性ドメインへの BPA 取り込み量の比較

(4) poly(NaAMPS-co-NaMmD) をグラフトした多孔体の透水性と BPA 吸着特性

① 透水性に及ぼす pH の影響

図 12 に、予め pH 13 の NaOH 水溶液に浸しておいた多孔体に種々の pH の水溶液を透過させた時の透過液量と透過液の pH の関係を示す。透過液の pH は徐々に低下しているが、pH が 5 以下の場合には急激に pH が低下している。

図 13 は、それぞれの pH における透過係数を示したものである。pH が低下すると透過係数が大きくなっているが、これはミセルの形成あるいはグラフトしたポリマー同士の凝集体の形成によると考えられる。なお、pH が上昇すると、ポリマーは広がった構造をとるので、透過抵抗が増加すると考えられるが、図 13 の結果は、pH が 10 を超えると逆に透過係数は大きくなっている。これは、この領域ではイオン強度が高く、ポリマーが収縮することによると考えられる。

② 吸着量に及ぼす pH および組成の影響

図 14 に、3 種類の組成の異なるポリマーを

グラフトした多孔体に種々の pH の BPA 水溶液を透過させた時の吸着量を示す。いずれのポリマーの場合も、PP 不織布にグラフトした場合と同様に吸着に最適な pH が見られる。また、ポリマーの組成の影響を見ると、疎水性成分の NaMmD の割合が大きいほうが吸着量が増加している。これは、疎水性成分が増加することで疎水性相互作用による吸着が増加したためと考えられる。

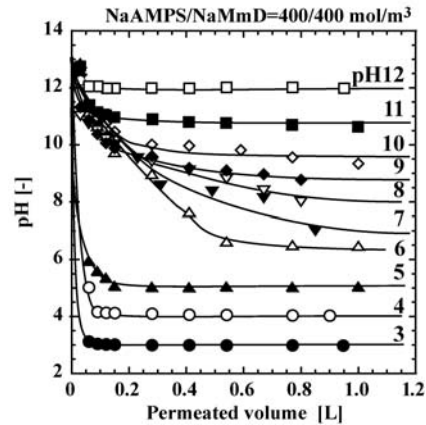


図 12 透過液の pH と透過液量の関係 (初期 pH 13)

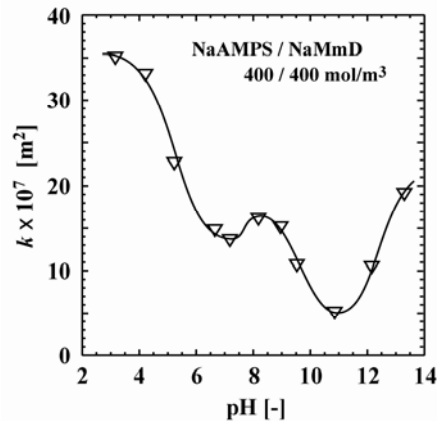


図 13 透過係数に及ぼす pH の影響

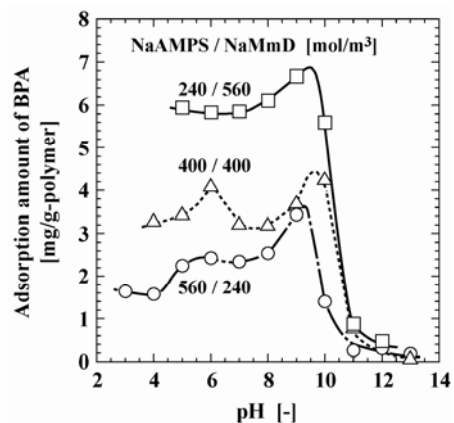


図 14 吸着量に及ぼすポリマー組成および pH の影響

③ 疎水性ドメインへの取り込み量に及ぼすポリマーの組成の影響

図 15 に、3 種類の組成の異なるポリマーについて、pH 9.5 における吸着量とミセル内の疎水性ドメインに取り込まれている量を示す。NaMmD の割合が多くなると吸着量は増加することは既に述べたが、ミセル内の疎水性ドメインへの取り込み量は NaMmD と NaAMPS の割合が等しいときに最も多くなっている。これは、この割合のときに最もミセルが形成されやすいためと考えられる。

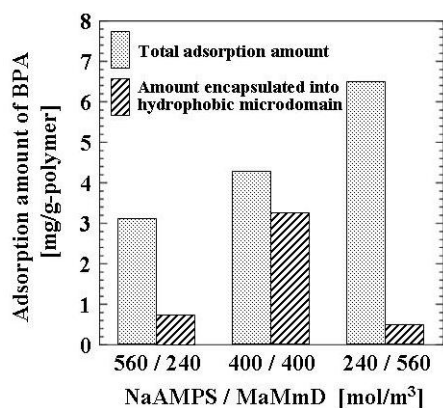


図 15 ミセル内の疎水性ドメインへの取り込み量に及ぼすポリマー組成の影響

#### (5) 研究の総括

以上の結果から、本研究で提案したユニマーミセルを用いた疎水性内分泌攪乱化学物質の分離システムは、pH スイッチによる吸・脱着が可能であるといえる。また、低濃度のこれらの物質の分離では、ミセル内の疎水性ドメインへの取り込みが重要であるが、これには pH の変化速度の制御が重要なことを見いだされた。今後は、吸着に最適な pH の制御に関する検討が必要であり、このためには疎水性成分の疎水部分の長さの影響を明らかにする必要がある。

#### 5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 0 件)

[学会発表] (計 9 件)

1. 寺本広司, 木全 彰, 原田敏幸, 迫原修治, 多孔体にグラフトした pH 応答型ユニマーミセル形成ポリマーのビスフェノール A 吸着特性, 化学工学会第 77 年会, 2012 年 3 月 15 日, 工学院大学
2. 迫原修治, 刺激応答型高分子およびゲルを用いた分離プロセスの開発, 1st MRS-Japan Academic Symposium, 2011 年 12 月 20 日, 横浜市開港記念会館

3. 木全 彰, 迫原修治, 中馬 誠, 原田敏幸, 多孔体にグラフトした刺激応答型ユニマーミセル形成ポリマーによる内分泌攪乱化学物質の分離, 化学工学会第 43 回秋季大会, 2011 年 9 月 15 日, 名古屋工業大学

4. Kimata Sho, Chuman Makoto, Sakohara Shuji, Separation of endocrine disrupter by pH-responsive unimolecular micelles grafted on porous support, The 6th Joint China-Japan Chemical Engineering Symposium, 2011 年 6 月 23 日, Wuhan, China

5. 木全 彰, 中馬 誠, 迫原修治, 多孔体にグラフトした pH 応答型ユニマーミセル形成ポリマーによる内分泌攪乱化学物質の分離, 化学工学会第 76 年会, 2011 年 3 月 22 日, 東京農工大学

6. Kimata Sho, Chuman Makoto, Sakohara Shuji, Separation of endocrine disrupters by stimulus-responsive unimolecular micelles grafted on nonwoven fabrics, 9<sup>th</sup> Korea-Japan Symposium on Materials & Interfaces, 2010 年 11 月 1 日, Yeosu, Korea

7. 木全 彰, 中馬 誠, 迫原修治, 刺激応答型ユニマーミセルを利用した疎水性有機物の分離, 化学工学会第 42 回秋季大会, 2010 年 9 月 7 日, 同志社大学

8. 迫原修治, 中馬 誠, 支持体にグラフトした pH 応答が多高分子ミセルによるビスフェノール A の分離, 化学工学会第 75 年会, 2010 年 3 月 19 日, 鹿児島大学

[その他]

ホームページ等

<http://www.chemeng.hiroshima-u.ac.jp/~polymer/>

#### 6. 研究組織

##### (1) 研究代表者

迫原 修治 (SAKOHARA SHUJI)

広島大学・大学院工学研究院・教授

研究者番号：80108232

##### (2) 研究分担者

飯澤 孝司 (IIZAWA TAKASHI)

広島大学・大学院工学研究院・准教授

研究者番号：60130902

後藤 健彦 (GOTOH TAKEHIKO)

広島大学・大学院工学研究院・助教

研究者番号：10274127

##### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：