

# ポリマー系吸着分離剤の設計と高機能化

井上 嘉則

2016/4/15 第9回PCB講演会 ポリマー系吸着分離剤の設計と高機能化 1

## ポリマー系分離剤の設計

**材質・組成**

モノマーの種類  
架橋剤の種類  
配合組成  
架橋度 (架橋剤量)

**細孔物性**

平均細孔径  
比表面積  
細孔容量・細孔分布  
(粒子径・粒度分布)

**導入官能基**

官能基の特性  
化学構造・分子量  
導入法・導入部位  
スベーサの有無

**二次効果**

サイズ排除効果  
静電相互作用  
 $\pi$ - $\pi$ 相互作用  
双極子相互作用  
水素結合・錯形成

**逆相型吸着剤は組成と細孔調節で調製/多様化可能**

2016/4/21 ポリマー系吸着剤の調製と新規吸着剤の開発 2

## 分離に寄与する相互作用

Separation Mode	radius van der Waals	repulsive force	London dispersion force	hydrophobic interaction	dipole-dipole	i- $\pi$ interaction	charge transfer	hydrogen bonding	ion-ion	ion-dipole	Coulomb force	coordinate bonding	complexation	salton-out effect
size exclusion	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
reversed phase	○	○	○	●	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ion-pair	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ion partition	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ion exchange	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
adsorption	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
charge transfer	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
salting out	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
ligand exchange	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
complexation	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

●: main interaction, ○: considerable interaction, △: interaction considerable depending on a stationary phase.

2015/03/02 第22回e-シンポ 吸着剤開発とPassive sampling 3

## 逆相/イオン交換型固相抽出剤

- hydrophobic
- anion exchange
- hydrophilic

**acephate**

pKa=8.5  
Log  $P_{ow}$  = -0.85  
solubility= 818 mg/L

CC(=O)OCC(=O)N(C)C

Shodex RSpak DE-613  
1% H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>/CH<sub>3</sub>CN=95/5, 1.0 mL/min

retention time / min

食品衛生学会誌, 51, 58 - 64 (2010).

2016/4/15 第9回PCB講演会 ポリマー系吸着分離剤の設計と高機能化 4

## 浸透制限/静電排除型内面ホウ酸樹脂

**anion (ion exclusion)**

**protein anionic (ion exclusion steric exclusion)**

**cation (cation exchange)**

**protein cationic (steric exclusion cation exchange)**

**catecholamine (permeation coordination)**

under weak alkaline condition

サイズ排除/イオン排除/錯形成

24h urine (reversed phase mode)

retention time / min

特許 第2833058号 (1998.10.02.),  
Journal of Chromatography, 620, 175-181 (1993)

2016/4/15 第9回PCB講演会 ポリマー系吸着分離剤の設計と高機能化 5

## 長鎖アミノカルボン酸型キレート樹脂

**CM-PEI-resin**

capacity: 0.35 mmol Cu/g

**Metal-CM-PEI (EDTA様錯体)**

**Metal-IDA**

**CM-PEI resin**  
Talanta, 79, 146 - 152 (2009),  
特許公開公報2010-194509号,  
特許 第5590594号 (2014.08.08).

**CM-DETA resin**  
特許 第4357387号 (2009.08.14.),  
特許 第4605432号 (2010.10.15.),  
分析化学, 55, 133 - 139 (2006).

2016/4/15 第9回PCB講演会 ポリマー系吸着分離剤の設計と高機能化 6

### 吸着剤の繊維化

拡散抵抗解消による吸着速度向上  
加工が容易で多様なニーズに対応

■グラフト法

繊維表面に生成させたグラフトサイトに官能基を導入  
•化学グラフト、放射線グラフト  
特殊な設備を要するため製造上の制限大、高コスト

■含浸法

吸着性薬剤 (低分子) を燃糸・布帛に含浸  
使用中に薬剤が溶出して失活

■担持法

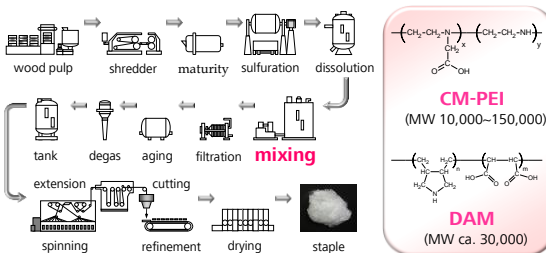
バインダを用いて吸着性薬剤 (中~高分子) を布帛に担持固定  
バインダにより有効吸着面積が減少?

2016/4/15

第9回PCB講演会 ポリマー系吸着分離剤の設計と高機能化

7

### 混合紡糸法による繊維状吸着剤の調製



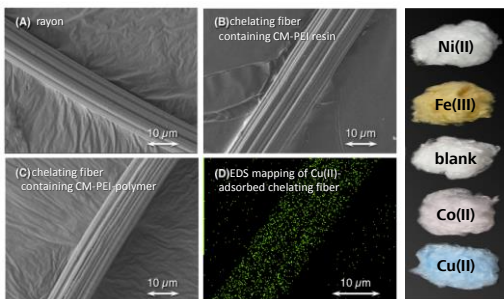
キレート繊維 日本特許 第5590594号 (2014.08.08) 分析化学, 65, 811-819 (2015).  
高保水性繊維 日本特許 第5670114号 (2014.12.26) 分析化学, 64, 79-92 (2014).  
日本特許 第5851678号 (2015.12.11)

2016/4/21

ポリマー系吸着剤の調製と新規吸着剤の開発

8

### キレート性高分子含有繊維の電子顕微鏡写真



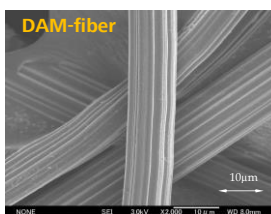
Journal of Hazardous Materials, 203-204, 370-373 (2012),  
Analytical Sciences, 30, 35-42 (2014), 特許第5590594号 (2014.08.08).

2016/4/21

ポリマー系吸着剤の調製と新規吸着剤の開発

9

### 保水性高分子含有繊維



#### Comparison of water contents

contents	holding water [%]	hydration water [%]
DAM-fiber	145.3	25.0
Rayon	115.2	14.0
DAM-resin	53.3	9.2
Betaine-III	40.3	10.3
50W-X8 a)	45.1	14.8
1-X8 b)	43.3	15.8

diameter: ca. 13 μm, length: 51 mm  
N content: 0.46 N%, 0.33 mmol N/g  
adsorption capacity: 0.095 mmol Cu/g

水溶性物質の捕集/吸着

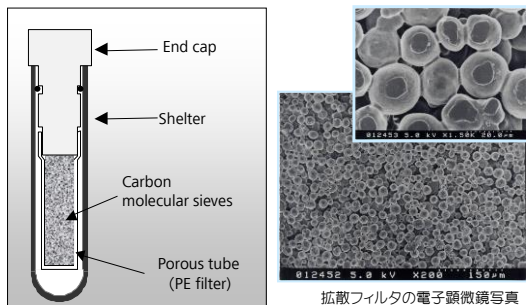
J. Hazard. Mater., 203-204, 370-373 (2012),  
特許第5670114号 (2014.12.26),  
特許第5851678号 (2015.12.11).

2016/4/15

第9回PCB講演会 ポリマー系吸着分離剤の設計と高機能化

10

### VOCs用パッシブサンプラ

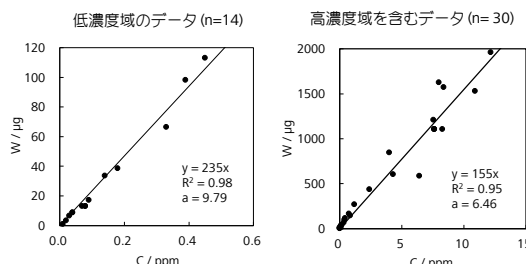


2016/4/15

第9回PCB講演会 ポリマー系吸着分離剤の設計と高機能化

11

### 気相中濃度と捕集量との関係 (トルエン)



2016/4/15

第9回PCB講演会 ポリマー系吸着分離剤の設計と高機能化

12