

柔軟性・変形性のあるハイブリッド吸着媒体の開発

(材料設計) 松原 渉

1. 緒言

化学物質による水質汚染は問題となっており、極微量でも生態系に与える影響が懸念されている化学物質も存在する。環境水中の極微量化学物質を定量分析する際、検出感度の向上のためには選択的濃縮が有効である。濃縮方法としては、一般に固相抽出が多用され、通常人間が行う操作を自動化した高速液体クロマトグラフィー(HPLC)による濃縮法も用いることができる。

今回検討する新しい濃縮方法は、吸水性のある体積変化が可能な、柔軟性・変形性のある発泡ポリウレタンを吸着媒体の基材とし、Figure 1に示すような吸着媒体の圧縮による濃縮により物質の捕捉を行うものであり、吸着剤となる多孔性ポリマー微粒子を組み合わせることで選択的吸着を可能にする、ハ

イブリッド吸着媒体の開発を目的とした。本研究では、まず始めにポリウレタン基材の吸着特性を明らかにし、ターゲット物質の吸着・濃縮を目的としたハイブリッド吸着媒体について検討した。

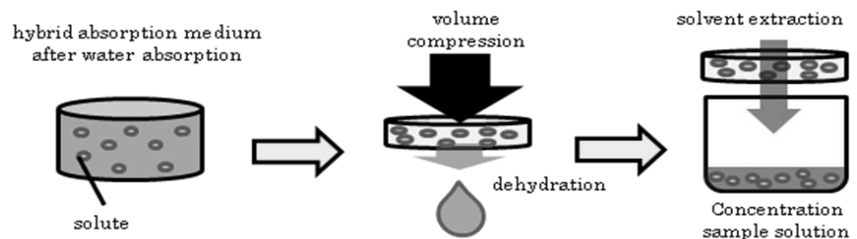


Figure 1 Key map of a concentration procedure

2. 実験

2.1 ハイブリッド吸着媒体の作製

日新レジン社製の発泡ウレタンソフト F を用いて、ポリオール 4.0 g、多孔性ポリマー微粒子 0.50 g、水 0.12 ml をかくはんし、その混合液に硬化剤のジイソシアネート 1.6 g を加えかくはんすることでハイブリッド吸着媒体を作製した。多孔性ポリマー微粒子は、多段階膨潤重合法を用いて合成した粒子径均一エチレングリコールジメタクリレート(EDMA)ポリマー微粒子およびグリセロール-1,3-ジメタクリレート(GDMA)ポリマー微粒子を用いた。

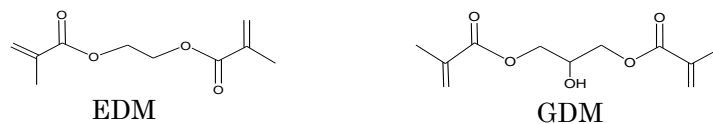


Figure 2 Structure of materials

2.2 吸着実験

ポリウレタン基材の保持特性を明らかにするため、溶質としてベンゼン、フェノール、安息香酸、安息香酸メチル、ビスフェノール A を選択し吸着実験を行った。試料溶液(50 ppm)を吸水したポリウレタンをシリンジ内に入れ圧縮脱水することにより、ポリウレタンに吸着後の試料溶液を得た。ポリウレタンの質量、試料溶液量、浸漬時間は同条件とし、各試料 3 回ずつ実験を行った。HPLC を用いて定量し、(1)式より吸着率を求めた。

$$[\text{吸着率}(\%)] = [\text{吸着量}(\text{ppm})] \div [\text{吸着前の全溶質量}(\text{ppm})] \times 100 \quad (1)$$

また、イオン性の SO_3^- 基を有するアシッドオレンジ 7 を試料とし EDMA および GDMA ポリマー微粒子をハイブリッド化した吸着媒体(hybrid-EDMA および hybrid-GDMA)により吸着実験を行った。

3. 結果と考察

3.1 ハイブリッド吸着媒体

hybrid-EDMA および hybrid-GDMA は、それぞれ柔軟性・変形性のあるスポンジ状の固体となった。柔軟性・変形性があるので、指で圧縮後も、元の形に戻った(Figure 3)。



Figure 3 Hybrid absorption medium with flexibility and deformity.

3.2 吸着実験結果

疎水性の固相を用いる固相抽出では、疎水度 (Log P) が大きい化合物ほど吸着率が高くなるが、今回用いたポリウレタンは異なる吸着率特性を示した(Figure 4)。Log P が最も小さいフェノールの吸着率が、Log P が大きなベンゼン、安息香酸、安息香酸メチルの吸着率より高くなった。フェノールおよびビスフェノール A の吸着率が高いことは、フェノール基の OH 基とウレタン結合との間に水素結合性相互作用が働くため、高い吸着率を示したと考えられる。

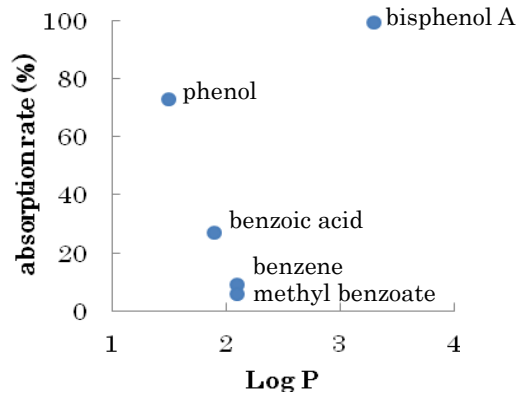


Figure 4 Retention characteristic of polyurethane

hybrid-EDMA および hybrid-GDMA による吸着実験の結果は、アシッドオレンジ 7 試料溶液に浸漬した時間が 10 min の場合、hybrid-EDMA は基材より 6.91%、hybrid-GDMA は基材より 4.73% の吸着率が増加した。しかし、24 h 浸漬した場合、hybrid-EDMA は基材とほぼ同様の吸着率だが、hybrid-GDMA は基材より 7.10% 高い吸着率を示した。GDMA は構造中に親水性の OH 基を有するのでアシッドオレンジ 7 の SO_3^- 基との相互作用が期待されるが、ポリウレタン骨格内の GDMA まですぐには試料が浸透しないため浸漬時間の増加により吸着率が高まったと考えられる。

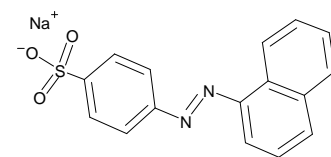


Figure 5 Structure of acid orange 7

Table 1 Contribution to absorption rate by particles

	EDMA	GDMA	ポリウレタン基材
10 min	6.91%	4.73%	2.73%
24 h	0.222%	7.10%	14.3%

ポリウレタン基材との比較により、ハイブリッド吸着媒体は短時間で高い吸着率を示し、hybrid-GDMA によりイオン性化学物質に対する高い吸着能力が期待される。