報 文

膜乳化-共重合法による数十 μm の単分散性ポリマー粒子の合成と その固相抽出特性評価

三木 雄太¹, 村上 博哉¹, 井上 嘉則¹, 手嶋 紀雄^{*1}

固相抽出法に用いられる多孔質ポリマー粒子を均一径で合成する手法を確立した。シラスポーラスガラス (Shirasu Porous Glass, SPG) 膜乳化法を用いて、モノマーと細孔調節剤との混合溶液の水中油滴型エマルションを作製したのち、懸濁重合法によって多孔質ポリマー粒子を合成した。得られた多孔質ポリマー粒子は、固相抽出剤に好適とされる 50～60 μm の粒子径で、粒子径の変動係数 CV は 9.5 % であった。多孔質ポリマー粒子の単分散性は、汎用されている機械分散法により得られる多孔質ポリマー粒子よりも良好であり、多孔質ポリマー粒子の合成において律速となっている分級操作の省略が可能であると判断した。SPG 膜乳化法と機械分散法により得られた多孔質ポリマー粒子を固相抽出剤として用い、極性有機化合物に対する固相抽出特性を比較したところ、両者は同等の固相抽出特性を示すことが判った。

1 緒 言

固相抽出法 (SPE) は、測定対象成分の選択的抽出あるいは夾雑成分の除去等を目的に液体試料の前処理に汎用されている^{1)～6)}。固相抽出剤としては、シリカやポリマー等を基材とする多孔質粒子状吸着剤が使用される。通常、固相抽出剤に用いられる多孔質ポリマー粒子は、機械分散法を用いてモノマーと細孔調節剤との混合溶液の水中油滴 (O/W) 型エマルションを調製後、懸濁重合法によって合成される^{7)～9)}。機械分散法とは、攪拌機等を用いて攪拌羽根の剪断力によって油相を水相に分散した O/W 型エマルションを生成する方法である。機械分散法は操作性が良好で、一度に多量のポリマー粒子を合成可能であることから工業的に広く用いられている。

しかし、機械分散法により合成されるポリマー粒子の粒度分布は非常に幅広い¹⁰⁾。SPE では平均粒子径 30～70 μm ¹¹⁾あるいは 40～60 μm ¹²⁾の多孔質ポリマー粒子を用いるのが一般的である。そのため、機械分散法を用いて合成された多孔質ポリマー粒子は、目的粒子径となるように分級操作が必要となる。多孔質ポリマー粒子の分級には篩を用いた乾式あるいは湿式分級法が用いられる¹³⁾。篩による分級操作そのものは簡便ではあるが、分級精度を確保するためには長時間を要する。そのため、目的の粒子径を有する固相抽出剤を得るまでの調製期間や作業効率の両面において分級操作は律速工程となっている。また、使用目的に合

わない粒子径の多孔質ポリマー粒子は廃棄されるため環境への負荷も問題となる。

粒度分布が均一で整然とした、いわゆる単分散粒子を合成できれば、分級操作が省略されるため固相抽出剤合成の作業効率が向上し、調製期間を短縮することができる。単分散粒子の合成法については多数の報告がある^{14)～17)}。しかしながら、単分散粒子の合成法に関する報告のほとんどは平均粒子径 10 μm 以下の単分散粒子の合成を目的としたものであり、固相抽出剤として好適な 40～70 μm の粒子径を有する単分散粒子の合成に関する報告は少ない。また、合成した単分散粒子の使用用途について言及されていないものが多い。

一方、クロマトグラフィー担体^{18)～20)}や SPE への適用を想定した分離媒体²¹⁾として単分散粒子を合成した報告もある。これらの報告では単分散粒子の合成法を確立してその単分散性を評価しただけでなく、細孔物性や分離特性の評価を行っている。それでもなお、報告にある単分散粒子の平均粒子径は 10 μm 以下であり、SPE 特性についても詳細に評価されていない。そこで、固相抽出剤として好適な平均粒子径を有する単分散性多孔質ポリマー粒子を合成するための単分散粒子合成手法を確立するとともに、得られた単分散性多孔質ポリマー粒子の SPE 特性を評価する必要があると考えた。

単分散粒子の合成法としては種々の手法があるが、代表的な手法として、二段膨潤法²²⁾²³⁾とシラスポーラスガラス (Shirasu Porous Glass, SPG) 膜乳化法²⁴⁾が挙げられ、10 μm 以下の単分散粒子の合成に用いられている。これら二つの方法により合成した単分散多孔質ポリマー粒子を比較

* E-mail: teshima@aitech.ac.jp

¹ 愛知工業大学工学部応用化学科: 470-0392 愛知県豊田市八草町八千草 1247

した報告²¹⁾では、多孔質ポリマー粒子の単分散性は二段膨潤法が優れている一方で、細孔径や細孔容積の再現性についてはSPG膜乳化法の方が優れているとされている。機械分散法により著者らが開発した逆相型多孔質ポリマー系固相抽出剤^{25)~27)}は、いずれも細孔分布の再現性は良好であった。安定した分離・捕捉特性を確保するには、単分散性多孔質ポリマー粒子においても、機械分散法と同様に、細孔径や細孔容積の再現性が必須要件である。

上記視点から、固相抽出剤の合成手法としては、SPG膜乳化法が有効であると考えた。そこで、本検討では、SPG膜乳化法により、固相抽出剤として好適な粒子径を持ち、単分散性の良好な多孔質ポリマー粒子を得ることを目的とした。

SPG膜乳化法は、ガス加圧やシリジポンプ等を用いて一定流量で分散相（油相）を、 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ガラス質多孔体であるSPG膜に透過させて、連続相（水相）中にO/W型エマルションを作製する手法である²⁸⁾。SPG膜乳化法で数十 μm の単分散エマルションを得るには、SPG膜の選択とともに、分散相の膜透過速度が大きく影響する。一般に、エマルションは油滴径が大きくなるにつれて不安定化し、油滴の合一・崩壊が発生する。SPG膜乳化法において、油滴径を大きくすると、膜表面での合一・崩壊により単分散性が低下してしまうおそれがある。

そこで、本検討では、分散相の膜透過速度、連続相の攪拌速度及び界面活性剤の効果などの種々の分散条件について検討した。その結果、平均粒子径が50~60 μm の単分散性多孔質ポリマー粒子を高収率で合成することができた。また本手法により得られた多孔質ポリマー粒子は固相抽出剤として適用するのに好適な細孔物性を有し、極性有機化合物に対するSPE特性も良好であった。

2 実 験

2.1 試 薬

モノマーとして用いた純度80%のジビニルベンゼン(divinylbenzene, DVB)はシグマアルドリッチジャパンから、トリメチロールプロパントリメタクリレート(trimethylolpropane trimethacrylate, TMPT)は東京化成工業から購入した。DVB中に含まれる重合禁止剤(*p*-tert-butylcatechol)の除去に用いた水酸化ナトリウム、細孔調節剤としてのトルエン、重合開始剤としての2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(2,2'-azobis(isobutyronitrile), AIBN)、懸濁安定剤としてのメチルセルロース、陰イオン界面活性剤としてのドデシル硫酸ナトリウム(sodium dodecyl sulfate, SDS)は、富士フイルム和光純薬工業から購入した。もう一種の陰イオン界面活性剤として用いたドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム(dodecylbenzene sodium sulfonate, DBS)は東京化成工業から購入した。多孔質ポリマー粒子

の洗浄に用いたソルミックスAP-7(変性アルコール)は日本アルコール販売から、酢酸エチル及びメタノールは関東化学から購入した。SPE特性評価において、被検成分として用いたウラシル、ウリジン及びアデノシンは東京化成工業から、アデニン及びテオフィリンは富士フイルム和光純薬工業からそれぞれ購入した。超純水はPURELAB flex-3(ELGA/VEOLIA)で精製したものをを用いた。

2.2 装 置

SPG膜乳化に用いたSPG膜にはSPGダイレクトコネクターDC20N(SPGテクノ)を、分散相送液用のシリジポンプにはYSP-101(ワイエムシー)を用いた。得られたポリマー粒子の粒子径計測には、光学顕微鏡Swift® M2250 Series Microscopes(Swift Optical Instruments)を用いた。SPE特性評価に用いたウラシル、ウリジン及びアデニンの捕捉回収率測定には、InertSustain® AQ-C18(3 μm , 150×2.0 mm I.D., ジーエルサイエンス)を用いた。HPLCにはいずれも日本分光製のAS-4050オートサンプラー、PU-2085ポンプ、DG-2085-53脱ガス装置、CO-2065 Plusカラムオープンを用い、紫外可視検出器にはUV-2070を用いた。5%メタノール水溶液を移動相として、流速0.2 mL min⁻¹で送液した。試料注入量は10 μL 、カラム温度は40℃、検出波長は254 nmとした。また、アデノシン及びテオフィリンの評価にはCAPCELL PAK C18 AQ(3 μm , 150×2.0 mm I.D., 大阪ソーダ)を用いた。HPLCにはPU-1580ポンプ、DG-980-50脱ガス装置、UV-2075紫外可視検出器(いずれも日本分光)、L-5025カラムオープン(日立製作所)を用いた。15%メタノール水溶液を移動相として、流速0.2 mL min⁻¹で送液した。試料注入量は10 μL 、カラム温度は40℃、検出波長は254 nmとした。多孔質ポリマー粒子の比表面積はTriStar II 3020(Micromeritics)を用いてBET多点法により測定した。

2.3 SPG膜乳化と懸濁重合

SPG膜乳化法の一般的な条件下において、SPG膜乳化により調製されるエマルションの油滴直径は、SPG膜が持つ細孔径の約3倍である²⁹⁾。本研究では、平均粒子径約50 μm の多孔質ポリマー粒子を得ることを目的とするため細孔径20 μm のSPG膜を選択した。

SPG膜乳化法の模式図をFig. 1に示す。モノマー組成は、著者らの先行論文²⁵⁾を基に、DVBとTMPTのモル比を8:2とし、細孔調節剤にはトルエンを用いた。SPG膜乳化における分散相としてモノマーと細孔調節剤を重量比1:2で混合し、分散相に対して1.0 wt%のAIBNを加えた。連続相には、超純水(200 mL)に界面活性剤(SDSまたはDBS)を任意の重量パーセント濃度で添加したのち、1.0%(w/v)メチルセルロース水溶液(50 mL)を加えた。ディスパー

ザブルシリンジに分散相 (3 mL) を吸引し, シリンジ先端に SPG ダイレクトコネクターを取り付けた. これをシリンジポンプに設置し, 一定流量で分散相を SPG 膜に透過させてエマルションを作製した. 作製したエマルションを 300 rpm で攪拌させながら加熱し, 78°C で 6 時間懸濁重合を行った. 得られた多孔質ポリマー粒子は, 過剰量の超純水, ソルミックス, 酢酸エチル及びメタノールの順で洗浄した. 洗浄した多孔質ポリマー粒子は定性ろ紙 No. 5C を用いてろ過したのち半日以上風乾した. 乾燥した多孔質ポリマー粒子の重量を測定して収率を求めたのち, 粒度分布及び細孔物性を測定した. その後, 固相抽出剤としての SPE 特性評価に供した.

2.4 粒度分布測定

得られた多孔質ポリマー粒子を純水に分散させて光学顕微鏡撮影を行い, 写真に撮られたすべての多孔質ポリマー粒子 (約 300 個) の直径を計測した. 計測値を基に体積基準の粒度分布図を作成し, 粒子径の変動係数 CV と中位径

D_{50} を求めた.

2.5 固相抽出特性の評価

乾燥した多孔質ポリマー粒子 (固相抽出剤) 60 mg を容量 3 mL のシリンジバレル型エンプティーカートリッジ (Bond Elut[®] Reservoir, Agilent) に乾式充填し, 評価用の SPE カートリッジを調製した. SPE カートリッジにメタノール (3 mL), 超純水 (50 mL) の順に通液してコンディショニングした. 続いて各 100 mg L^{-1} の被検試料水溶液 (1.5 mL) を SPE カートリッジに負荷したのち, 50 % メタノール水溶液 (1.5 mL) を用いて固相抽出剤に捕捉された被検成分を溶出した. 溶出液を超純水で 10 倍希釈したのち, HPLC により測定した. 標準試料のクロマトグラムから, 面積比によって SPE における捕捉回収率を算出した.

3 結果と考察

3.1 膜透過速度と連続相の攪拌速度の影響

SPG 膜乳化化によって得られるエマルション中の油滴径の変動係数 CV は, おおむね 10 ~ 17 % であるとされている²⁸⁾. そこで, 本研究では変動係数 CV が 10 % 以下であることを目標として, 分散条件の最適化検討を行った. 多孔質ポリマー粒子合成用のエマルションの安定性は特別高いものではなく, 保存中に油滴の合一が生じて分布が変化してしまうため, エマルション中の油滴径の分布を直接評価するのは難しい. しかし, 懸濁重合後のポリマー粒子の粒子径はエマルションの油滴径と同程度に収束する⁸⁾ので, 懸濁重合後の多孔質ポリマー粒子の粒子径を計測することによって分散状態を評価することとした.

基本分散条件 (Table 1 Run No. 0) は, 膜透過速度 10 mL h^{-1} , 連続相の攪拌速度 300 rpm, 界面活性剤 0.5 % SDS とした. この分散条件は, 水中に大豆油を分散させる際に好適とされる分散条件³⁰⁾を参考にした. 基本分散条件 (Run No. 0) により得られた多孔質ポリマー粒子の光学顕微鏡写真及び粒度分布を Fig. 2 に示す. 多孔質ポリマー粒

Fig. 1 Schematic diagram of the SPG membrane emulsification

Table 1 Median of diameter, D_{50} , coefficient of the variation of the particle size, CV, and yield of polymer particles synthesized under different dispersion conditions

Run No.	Fig. No.	Permeation rate / mL h^{-1}	Agitating speed /rpm	Surfactant	D_{50} / μm	CV /%	Yield /%
0	2	10	300	0.5 wt% SDS	43.2	14.3	95.5
1	3	5	300	0.5 wt% SDS	49.0	9.7	96.1
2	3	15	300	0.5 wt% SDS	57.6	15.3	106.0
3	4	10	250	0.5 wt% SDS	52.8	18.3	98.5
4	4	10	350	0.5 wt% SDS	48.0	13.1	93.2
5	4	10	400	0.5 wt% SDS	52.0	27.2	89.7
6	—	10	300	1.0 wt% SDS	—	—	42.5
7	5	10	300	0.2 wt% DBS	53.0	24.5	95.2
8	5	10	300	0.3 wt% DBS	51.0	10.6	96.5
9	5	10	300	0.4 wt% DBS	51.0	9.0	94.2
10	6	5	350	0.3 wt% DBS	56.0	9.5	101.0

Fig. 2 Particle size distribution and an optical micrograph of particles synthesized by the initial condition (Run No. 0), as shown in Table 1

Fig. 3 Particle size distributions and optical micrographs of particles synthesized by changing the membrane permeation rate (Run No. 1-2), as shown in Table 1

子の粒子径の変動係数CVは14.3 %で、粒子径30～60 μmに分布を持つ多孔質ポリマー粒子（中位径 $D_{50} = 43.2 \mu\text{m}$ ）を合成可能であった。しかしながら、粒子径の変動係数CVの目標値である10 %には及ばず、粒度分布は低粒子径側に裾が広がる形状であったため分散条件の最適化を行った。

分散条件を変更しながら合成した多孔質ポリマー粒子の粒子径の変動係数CV、中位径 D_{50} 、収率をTable 1に示す。一般に膜乳化法では、一定の範囲内で膜透過速度が遅くなるほど、連続相の撹拌速度が速くなるほど粒度分布は整然となる傾向を示す³¹⁾。

まず、膜透過速度の影響を調べた（Run No. 1, 2）。結果をFig. 3に示す。既報³¹⁾のとおり、膜透過速度が遅くなる

Fig. 4 Particle size distribution and optical micrographs of particles synthesized by changing the agitation speed of continuous phase (Run No. 3-5), as shown in Table 1

ほど単分散性が良好となり、膜透過速度 5.0 mL h^{-1} で、中位径 D_{50} が $49.0 \mu\text{m}$ 、粒子径の変動係数CVが9.7 %という好結果を得た（Run No. 1）。膜透過速度をさらに遅くすることで単分散性のさらなる向上が期待されるが、膜透過速度をさらに遅くすると分散工程の迅速さが失われてしまう。また、分散相中には重合開始剤AIBNが含まれているため、分散工程に30分以上要するのは好ましくないと考え、以降の検討は膜透過速度 10.0 mL h^{-1} で行うこととした。

Fig. 4に連続相の撹拌速度の影響について調べた結果を示す（Run No. 3～5）。この場合でも既報³¹⁾と同様に連続相の撹拌速度を350 rpmに上昇させることにより変動係数CVが改善した（Run No. 4）。しかし、連続相の撹拌速度400 rpm（Run No. 5）では、異常に粒子径の大きい多孔質ポリマー粒子が存在した。この条件下では連続相中に気泡の発生が観測されており、気泡を介したエマルション中の油滴の合が原因であると判断した。一方、250 rpm（Run No. 3）では粒度分布全体が大粒子径側にシフトした。撹拌による剪断力が不十分であるためにSPG膜表面からの分散相の離脱性が低下し、分散相がSPG膜表面で成長して大粒子径側にシフトしたものと推定した。

3・2 界面活性剤の種類と濃度の影響

次いで、連続相に添加する界面活性剤について検討した（Table 1 Run No. 6～9）。界面活性剤としては、膜乳化法で汎用されているSDSと、多孔質ポリマー粒子の懸濁重合で懸濁安定助剤として用いられるDBS³²⁾の2種類を用いた。SDSとDBSの臨界ミセル濃度（critical micelle concentration, CMC）は、それぞれ約2.3 %（w/v）及び約0.5 %（w/v）である。

Fig. 5 Particle size distributions and optical micrographs of particles synthesized with DBS as a surfactant by changing the DBS concentration (Run No. 7~9), as shown in Table 1

結果を Fig. 5 に示す。SDS では、1.0 wt% のとき (Run No. 6) に収率が大きく低下して 42.5 % となった。一方、DBS では、0.2~0.4 wt% (Run No. 7~9) で高収率が得られた。粒子径の変動係数 CV は DBS 濃度の増加につれて改善され、DBS 濃度 0.4 wt% (Run No. 9) では、中位径 D_{50} が 51.0 μm 、粒子径の変動係数 CV が 9.0 % という良好な結果を得ることができた。DBS 濃度をさらに高くすることで粒子径の変動係数 CV の改善が期待されるが、Run No. 6 (SDS 濃度 1.0 wt%) の結果から収率の低下が懸念される。Run No. 6 における収率の低下は、懸濁重合時の温度上昇によるエマルジョンのミセル化、分散相の部分溶解が原因であると推定される。DBS の CMC は SDS の CMC の 1/4 以下であるので、分散相中のモノマーや細孔調節剤を溶解する能力は SDS よりも高い。分散相の連続相への溶解が生じると、エマルジョン中の主モノマーとコモノマーの存在比あるいはモノマーと細孔調節剤の存在比が分散初期から終盤にかけて変化するおそれがある。この傾向が顕著な場合、細孔物性の再現性が良好な粒子を合成するのは困難になる。そこで、細孔物性の安定性・再現性を優先することとし、粒子径の変動係数 CV が 10.6 % と Run No. 9 よ

Fig. 6 Particle size distribution and an optical micrograph of particles synthesized under the optimum conditions (Run No. 10), as shown in Table 1

りも大きい値であったが、Run No. 8 の DBS 濃度 0.3 wt% を選定して以降の検討を行った。

3.3 連続相に対する分散相の容積比の影響

次いで、分散相と連続相との容積比の影響を調べた。一般に、懸濁重合法では分散相と連続相との容積比は 1:10~5:10 とされている⁸⁾。これに対して、本検討における体積比は 3:250 と桁違いに低い値であった。連続相に対する分散相の容積比が低い場合、多孔質ポリマー粒子の細孔物性に悪影響を及ぼすとされる¹³⁾。そこで、分散相と連続相との容積比を懸濁重合法の条件とほぼ同じ 12:125 [mL mL] に設定し、エマルジョンを作製して多孔質ポリマー粒子を合成した。結果を Fig. 6 に示す。分散相:連続相比を変更したことにより、中位径 D_{50} は 56.0 μm で、粒子径の変動係数 CV が 9.5 % という単分散性の高い多孔質ポリマー粒子を収率 101 % で合成可能であった (Table 1 Run No. 10)。この分散条件を最適条件として、得られた多孔質ポリマー粒子の固相抽出剤への適用性を評価した。

3.4 合成した固相抽出剤粒子の SPE 特性と比表面積評価

上記 3.3 で得られた多孔質ポリマー粒子を固相抽出剤として用い、極性有機化合物を被検成分としたときの SPE 特性を調べた。SPE により求めた各被検成分の捕捉回収率を Table 2 に示す。SPG 膜乳化法により合成した固相抽出剤は核酸関連化合物に対して良好な捕捉回収率を示し、機械分散法で合成した固相抽出剤とおおむね同等であった。DVB/TMPT 共重合体では極性有機化合物の捕捉回収率は共重合体の比表面積に依存することが明らかとなっている²⁵⁾。また、SPE 効率と固相抽出剤の比表面積の間には明確な関係があり、比表面積の増加は固相抽出剤の吸着能力を改善させる³³⁾とされている。

そこで SPG 膜乳化法及び機械分散法により合成した固相抽出剤の比表面積を測定した。SPG 膜乳化法により合成した固相抽出剤の比表面積は 695 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ 、機械分散法によ

Table 2 Recovery of polar organic compounds on solid-phase extractants synthesized by different dispersion methods

	Recovery $\pm$ standard deviation ($n = 4$)/%				
	Uracil	Uridine	Adenine	Adenosine	Theophylline
Machine dispersion method ^{a)}	41.5 $\pm$ 3.4	75.5 $\pm$ 1.7	101.1 $\pm$ 0.9	103.1 $\pm$ 2.3	102.5 $\pm$ 1.4
SPG membrane emulsification method	38.0 $\pm$ 1.6	73.7 $\pm$ 2.9	100.3 $\pm$ 3.2	104.4 $\pm$ 4.2	103.1 $\pm$ 2.5

a) Recoveries data reported in ref. 25).

り合成した固相抽出剤は $849 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ²⁵⁾であった。Table 2の結果から、両者はほぼ同等の比表面積を有するものと推定したが、結果予想とは異なり、SPG膜乳化法により合成した固相抽出剤の比表面積は機械分散法により合成した固相抽出剤よりも18%も低い値であった。

モノマー及び細孔調節剤組成が同じにもかかわらず比表面積が低下した原因は、界面活性剤の添加であると推測した。膜乳化法では、単分散性を得るためにCMC以下ではあるが界面活性剤を添加する必要がある³⁴⁾。また、機械分散法による懸濁重合の場合にも界面活性剤を添加(0~0.01 wt% DBS)することがある。Table 2に示したSPG膜乳化法により合成した固相抽出剤では、0.3 wt%のDBSを連続相に添加している。一方、比較とした機械分散法により合成した固相抽出剤は、界面活性剤(DBS)を添加せずに合成した。界面活性剤(DBS)の添加によりモノマーや細孔調節剤の部分溶解が生じ、比表面積の低下が引き起こされたものと考えられる。

比表面積の低下は、すなわち捕捉回収率や吸着能力の低下につながる。しかし、SPG膜乳化法により合成した固相抽出剤の捕捉回収率は機械分散法で合成した固相抽出剤とおおむね同等であった。比表面積の低下によって低減するはずであった捕捉回収率を補填した要因として固相抽出剤の粒度分布の均一化が挙げられる。Fontanalsら³³⁾によると、粒度分布が均一化することで固相抽出剤の管体への充填密度が向上し、固相と試料成分の相互作用が効率的になる。このことから、固相抽出剤の粒度分布が均一化することで捕捉能が改善されたものと推測される。

4 結 言

固相抽出剤として好適な粒子径を有する単分散性多孔質ポリマー粒子の合成法を確立した。本法はSPG膜乳化法によって均一径エマルションを作製したのち、懸濁重合法によって単分散性の高い多孔質ポリマー粒子を得るものである。本法を用いて、著者らがこれまでに開発した逆相型固相抽出剤と同一組成の多孔質ポリマー粒子を合成したところ、粒子径50~60 μm で、粒子径の変動係数CVが10%以下の単分散性多孔質ポリマー粒子を得ることができた。本法により得られた単分散性多孔質ポリマー粒子を固相抽出剤としてSPE特性評価を行ったところ、従来からの機械

分散法により合成した固相抽出剤と同等のSPE特性を示した。また、本検討の単分散性多孔質ポリマー粒子の比表面積は約 $700 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ であり、固相抽出剤として適用可能であると判断した。本研究のSPG膜乳化法は、煩雑で時間を要する分級操作を必要とせずに効率よく固相抽出剤を合成する手法として有用であると考えられる。

謝 辞

本研究の一部は、日本学術振興会科学研究費補助金「基盤研究(B)」(19H02751)、「基盤研究(C)」(20K05571)並びに愛知工業大学教育・研究特別助成分野横断型研究の支援によりなされたことを付記し、ここに謝意を表します。

文 献

- 1) A. Andrade-Eiroa, M. Canle, V. Leroy-Cancellieri, V. Cerdà : *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **80**, 641 (2016).
- 2) C. F. Poole : *TrAC, Trends Anal. Chem.*, **22**, 362 (2003).
- 3) A. Zygler, A. Wasik, J. Namieśnik : *Talanta*, **82**, 1742 (2010).
- 4) 古庄義明, 小野壮登, 山田政行, 大橋和夫, 北出崇, 栗山清治, 太田誠一, 井上嘉則, 本水昌二 : *分析化学 (Bunseki Kagaku)*, **57**, 969 (2008).
- 5) N. Fontanals, R. M. Marcé, F. Borrull : *J. Chromatogr. A*, **1152**, 14 (2007).
- 6) N. Gilart, F. Borrull, N. Fontanals, R. M. Marce : *Trends Environ. Anal. Chem.*, **1**, e8 (2014).
- 7) P. J. Dowding, J. W. Goodwin, B. Vincent : *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **145**, 263 (1998).
- 8) P. J. Dowding, B. Vincent : *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, **161**, 259 (2000).
- 9) I. Küçük, A. Kuyulu, O. Okay : *Polym. Bull.*, **35**, 511 (1995).
- 10) V. Chaudhary, S. Sharma : *J. Polym. Res.*, **26** (2019).
- 11) ジーエルサイエンス固相抽出ガイドブック編集委員会 : “固相抽出ガイドブック”, p. 22 (2012), (まむかいブックスギャラリー).
- 12) M. C. Hennion : *J. Chromatogr. A*, **856**, 3 (1999).
- 13) M. T. Gokmen, F. E. Du Prez : *Prog. Polym. Sci.*, **37**, 365 (2012).
- 14) M. Okubo, M. Shiozaki, M. Tsujihiro, Y. Tsukuda : *Colloid Polym. Sci.*, **269**, 222 (1991).
- 15) D. Hao, F. Gong, W. Wei, G. Hu, G. Ma, Z. Su : *J. Colloid Interface Sci.*, **323**, 52 (2008).
- 16) R. Wang, Y. Zhang, G. Ma, Z. Su : *J. Appl. Polym. Sci.*, **102**, 5018 (2006).
- 17) Q. C. Wang, F. Svec, J. M. J. Frechet : *Polym. Bull.*,

- 28, 569 (1992).
- 18) K. Hosoya, Y. Kishii, K. Kimata, T. Araki, N. Tanaka, F. Svec, J. M. J. Fréchet : *J. Chromatogr. A*, **690**, 21 (1995).
- 19) K. Hosoya, J. M. J. Fréchet : *J. Liq. Chromatogr.*, **16**, 353 (1993).
- 20) K. Hosoya, H. Ohta, K. Yoshizako, K. Kimata, T. Ikegami, N. Tanaka : *J. Chromatogr. A*, **853**, 11 (1999).
- 21) K. Hosoya, Y. Kageyama, K. Yoshizako, K. Kimata, T. Araki, N. Tanaka : *J. Chromatogr. A*, **711**, 247 (1995).
- 22) J. Ugelstad, K. H. Kaggerud, K. H. Finn, A. Berge : *Macromol. Chem. Phys.*, **180**, 737 (1979).
- 23) J. Ugelstad, P. C. Mørk, K. Herder Kaggerud, T. Ellingsen, A. Berge : *Adv. Colloid Interface Sci.*, **13**, 101 (1980).
- 24) T. Nakashima, M. Shimizu, M. Kukizaki : *Key Eng. Mater.*, **61-62**, 513 (1991).
- 25) H. Murakami, T. Aoyanagi, Y. Miki, H. Tomita, Y. Esaka, Y. Inoue, N. Teshima : *Talanta*, **185**, 427 (2018).
- 26) H. Murakami, H. Tomita, T. Aoyanagi, T. Sugita, Y. Miki, Y. Esaka, Y. Inoue, N. Teshima : *Anal. Chim. Acta*, **1075**, 106 (2019).
- 27) 富田博貴, 杉田 崇, 村上博哉, 江坂幸宏, 井上嘉則, 手嶋紀雄 : 分析化学 (*Bunseki Kagaku*), **69**, 25 (2020).
- 28) G. T. Vladislavljević, I. Kobayashi, M. Nakajima, R. A. Williams, M. Shimizu, T. Nakashima : *J. Memb. Sci.*, **302**, 243 (2007).
- 29) 南條昌史, 中島忠夫 : 日本化粧品技術者会誌, **31**, 149 (1997).
- 30) SPG Technology Co., Ltd : “SPG Direct connector operation manual”, available from <<https://drive.google.com/file/d/1cJEDGeyMgDZUVAbFq7FhJ2hygb1c-mX8/view?usp=sharing>>, (accessed 2020-12-15).
- 31) 鈴木寛一 : 科学と工業, **72**, 238 (1998).
- 32) 田中真人, 田中英世, 木村勇雄, 斎藤夏風, 細貝和彦 : 化学工学論文集, **21**, 118 (1995).
- 33) N. Fontanals, R. M. Marcé, P. A. G. Cormack, D. C. Sherrington, F. Borrull : *J. Chromatogr. A*, **1191**, 118 (2008).
- 34) 中島忠夫, 清水正高, 久木崎雅人 : 化学工学論文集, **19**, 991 (1993).

Synthesis of Monodisperse Polymer Particles with Dozens μm by a Membrane Emulsification-Copolymerization Method and Evaluation of Solid-phase Extraction Characteristics

Yuta MIKI¹, Hiroya MURAKAMI¹, Yoshinori INOUE¹ and Norio TESHIMA^{*1}

* E-mail : teshima@aitech.ac.jp

¹ Department of Applied Chemistry, Aichi Institute of Technology, 1247, Yachigusa, Yakusa-cho, Toyota-shi, Aichi 470-0392

(Received January 8, 2021; Accepted January 23, 2021)

We established a technique to synthesize monodisperse porous polymer particles for solid-phase extraction (SPE). Oil-in-water (O/W) emulsion of a mixed solution of monomers and porogen was produced using a Shirasu porous glass (SPG) membrane emulsification method. Then, porous polymer particles were synthesized by a suspension polymerization method. In the present study, the synthesis of reversed-phase type sorbents was demonstrated using divinylbenzene and trimethylolpropane trimethacrylate as monomers, and toluene as porogen. The obtained monodisperse porous polymer particles had 50-60 μm in diameter which suitable for solid phase extractants; the coefficient of variation of the particle size was as low as 9.5 %. To evaluate the utility of the synthesized particle as a solid-phase extractant, several hydrophilic compounds were extracted. As a result, the monodisperse porous polymer particle had comparable adsorption properties to the porous polymer particle synthesized by a conventional suspension polymerization method. Moreover, the BET surface area of the monodisperse porous polymer particle in this study was about 700 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, and it was concluded that the monodisperse porous polymer particle is applicable to a solid-phase extractant.

Keywords: solid-phase extraction; porous polymer particles; co-polymerization; membrane emulsification; Shirasu porous glass.