

令和元年6月6日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2016～2018

課題番号：16K05891

研究課題名(和文) 超撥水・超親油、超親水・超撥油性含フッ素コンポジットの開発と水/油分離剤への展開

研究課題名(英文) Development of Fluorinated Composites Possessing Superhydrophobic/Superoleophilic and Superhydrophilic/Superoleophobic Characteristics: Application to Separation of Water and Oil

研究代表者

澤田 英夫 (Sawada, Hideo)

弘前大学・理工学研究科・教授

研究者番号：50259909

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、マイクロサイズシリカ粒子、シクロデキストリンポリマー微粒子等の化合物をゲスト分子とし、フルオロアルキル基含有オリゴマーのゾル-ゲル反応により、対応する含フッ素オリゴマー/ゲスト分子コンポジット類の開発を行った。特に、これらコンポジット類は超撥油/超撥水性(超両疎媒性)、超親油/超撥水性さらには超撥油/超親水等のユニークな表面濡れ性を示すことを明らかにさせ、水/油分離用充填剤さらには水/油分離膜等への応用を可能とさせた。磁性を示す含フッ素オリゴマー/マグネタイトコンポジットにより永久磁石を作用させることによりW/Oエマルションの解乳化も可能となり、透明な油の回収が可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

我々の生活に関連した飲食店等の厨房の排水処理、食品工場等の排水処理、工場・プラント等の廃油処理、自動車整備工場の水汚泥処理さらには下水道浄化等、我々の生活環境下における様々な分野において水/油分離技術の開発が特に急務とされている。このような状況下において本研究により開発された新しいタイプの含フッ素コンポジット類は、これら環境問題に対応した水/油分離を可能とさせうる新しい分離剤であり、よりクリーンな生活環境を構築させるための必要不可欠な材料となることが今後大いに期待できる。

研究成果の概要(英文)：Fluoroalkyl end-capped oligomer/guest molecule composites were prepared by the sol-gel reactions of the corresponding oligomer in the presence of a variety of guest molecules such as micrometer size-controlled silica particles and cyclodextrin polymer fine particles. Especially, it was clarified that the composites thus obtained can exhibit a unique surface wettability such as superoleophobic/superhydrophobic (superamphiphobic), superoleophilic/superhydrophobic and superoleophobic/superhydrophilic characteristics. In addition, these fluorinated composites were applied to not only the packing materials for the separation of water/oil but also the separation membrane of water/oil. More interestingly, the fluorinated oligomer/magnetite composite powders were applied to the demulsification of W/O emulsion to isolate the transparent colorless oil under a magnetic field.

研究分野：有機フッ素化学

キーワード：含フッ素オリゴマー ナノコンポジット 水/油分離 超親水/超撥油性 超撥水/超撥油性 超両疎媒性

様式 C-19、F-19-1、Z-19、CK-19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

工場敷地や工場跡地、産業廃棄物置場などで発生するダイオキシン、ポリ塩化ビフェニル(PCB)等の有害有機物質さらには田畑に散布される農薬等の有機物質は地下浸透物質として地下水汚染を惹起させるため汚染地下水等の浄化技術の開発は急務となっている。さらに、タンカー等の船舶からの原油の流出、パイプライン事故による大量の油流出による海洋汚染等、海洋の石油汚染は深刻な環境問題となっている [日本海水学会誌, **53**, 84-94 (1999)]。また、我々の生活に関連した飲食店等の厨房の排水処理、食品工場等の排水処理、工場・プラント等の廃油処理、自動車整備工場の水汚泥処理さらには下水道浄化等、我々の生活環境下における様々な分野において水/油分離技術の開発が特に急務とされている。従って、これら環境問題に対応した水/油分離を可能とさせうる新しい分離剤を開発させることは、よりクリーンな生活環境を構築させるためにも必要不可欠な研究課題である。

2. 研究の目的

本研究目的は、上記に示した環境問題に対応しうる新しい超撥水・超親油性および超親水・超撥油性を示す含フッ素オリゴマーコンポジット類をそれぞれ開発させ、超撥水・超親油性もしくは超親水・超撥油性を活かすことによる水/油分離剤への展開を可能とさせるものである。また、水/油系エマルジョンの分離を可能とさせ、アルコール等の水溶性有機物中に存在する水をも除去しうる新しい環境適応型含フッ素コンポジット類を開発することもその目的である。

3. 研究の方法

本研究課題では超撥水・超親油性および超親水・超撥油性を示す含フッ素オリゴマーコンポジット類をそれぞれ開発し、次いで、超撥水・超親油性もしくは超親水・超撥油性を活かすことによりこれら含フッ素コンポジット類を水/油分離剤へ展開させるものである。さらに、これら得られた研究成果を基に、水/油系エマルジョンの分離を可能とし、アルコール等の水溶性有機物中に存在する水をも除去しうる新しい環境適応型含フッ素コンポジット類を開発する。

4. 研究成果

本研究では、マイクロサイズシリカ粒子、シクロデキストリンポリマー微粒子、有機化セルロース誘導体等の化合物をゲスト分子とし、フルオロアルキル基含有ビニルトリメトキシシランオリゴマーのゾル-ゲル反応により、対応する含フッ素オリゴマー/ゲスト分子コンポジット類の開発を行った。特に、これらコンポジット類は超撥油/超撥水性(超両疎媒性)、超親油/超撥水性さらには超撥油/超撥水性等のユニークな表面濡れ性を示すことを明らかにし、水/油分離用充填剤さらには水/油分離膜等への応用を可能とさせた。実際、含フッ素オリゴマー/有機化セルロースナノコンポジットにより改質した沓紙膜表面は超親油/超撥水性を示すことが明らかとなった。以下の図1-(A)に示すように、オリジナルな沓紙膜を用いたケースにおいてはW/Oエマルジョンの分離はできず水滴が確認できるものの、図1-(B)に示すように、超親油/超撥水性を示す含フッ素オリゴマー/有機化セルロースナノコンポジットにより改質された改質沓紙膜を沓過膜とすることによりW/Oエマルジョンの分離が可能となり、無色透明な油を回収できた。

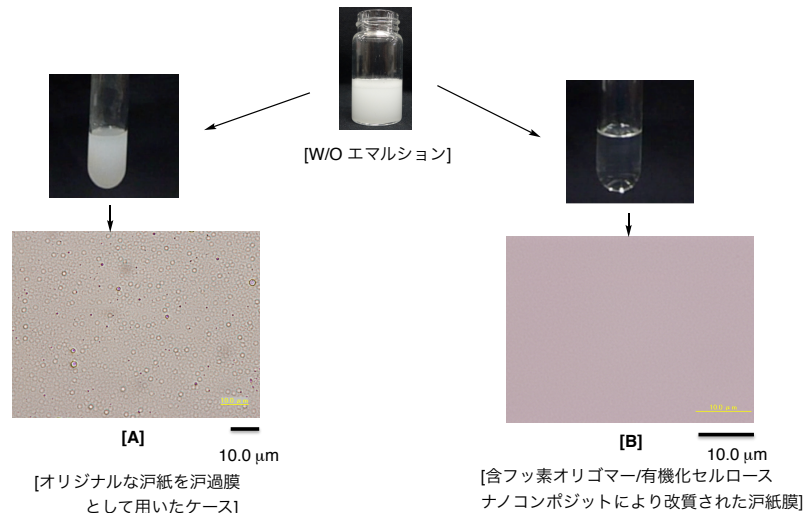


図1. オリジナルな沱紙膜[A]および含フッ素オリゴマー/有機化セルロースナノコンポジットにより改質された沱紙膜[B]によるW/Oエマルジョンの分離

さらに、有機溶媒中に存在する水の除去に関してより詳細に検討を行ったところ、磁性を示す超親油/超撥水性含フッ素オリゴマー/マグネタイトコンポジットにより、水界面に存在する油滴を永久磁石を作用させ効率よく、かつ容易に回収できた。さらに、W/Oエマルジョンの解乳化にも成功し、油中に存在する水を完全に除去しうるシステムの開発にも成功した。本研究ではまた、マイクロメートルレベルに制御されたセルロースファイバー存在下、フルオロアルキル基含有ビニルトリメトキシシランオリゴマーのアルカリ性条件下におけるゾル-ゲル反応により、目的とする含フッ素オリゴマー/セルロースファイバーコンポジット類の調製に成功した。本コンポジット類は調製時における基質の仕込み比をコントロールさせることにより、コンポジット表面の濡れ性を超両疎媒性から超親油/超撥水性へとコントロールできることを初めて見いだした。特に、超両疎媒性を示すコンポジットは水中に存在する微量有機フッ素化合物を対応するフッ素を含まない化合物に比べ、効率よく吸着できることを明らかにした。これら研究成果は、コンポジット表面の濡れ性と微量有機化合物の吸着能との関係を示す結果として興味深い。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕（計6件）

- ① J. Suzuki, Y. Takegahara, Y. Oikawa, Y. Aomi, and H. Sawada, "Preparation of Fluoroalkyl End-capped Oligomer/Cyclodextrin Polymer Composites: Development of Fluorinated Composite Material Having a Higher Adsorption Ability toward Organic Molecules", *J. Encapsulation Ads. Sci.*, 査読有, 2018, **8**, 117 - 138. DOI: 10.4236/jeas.2018.82006.
- ② H. Sawada, Y. Suto, T. Saito, Y. Oikawa, K. Yamashita, S. Yamada, M. Sugiya, and J. Suzuki, "Preparation of $R_F-(VM-SiO_2)_n-R_F/AM-Cellu$ Nanocomposites, and Use Thereof for the Modification of Glass and Filter Paper Surfaces: Creation of a Glass Thermoresponsive Switching Behavior and an Efficient Separation Paper Membrane", *Polymers*, 査読有, 2017, **9**, 92; DOI:10.3390/polym9030092.
- ③ J. Suzuki, Y. Takegahara, Y. Oikawa, M. Chiba, S. Yamada, M. Sugiya, and H. Sawada, "Preparation of fluoroalkyl end-capped vinyltrimethoxysilane oligomeric silica/poly(tetrafluoroethylene) nanocomposites possessing a superoleophilic/superhydrophobic

characteristic: Application to the separation of oil and water”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 査読有, 2017, **81**, 611 - 622. DOI 10.1007/s10971-016-4209-7.

- ④ S. Katayama, S. Fujii, T. Saito, S. Yamazaki, and H. Sawada, “Preparation of Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomeric Silica Nanocomposites Containing Gluconamide Units Possessing Highly Oleophobic/Superhydrophobic, Highly Oleophobic/Superhydrophilic, and Superoleophilic/Superhydrophobic Characteristics on the Modified Surfaces”, *Polymers*, 査読有, 2017, **9**, 292; doi:10.3390/polym9070292.
- ⑤ J. Suzuki, Y. Takegahara, Y. Oikawa, M. Chiba, S. Yamada, M. Sugiya, and H. Sawada, “Preparation of fluoroalkyl end-capped vinyltrimethoxysilane oligomeric silica/poly(tetrafluoroethylene) nanocomposites possessing a superoleophilic/superhydrophobic characteristic: Application to the separation of oil and water”, *J. Sol-Gel Sci. Technol.*, 査読有, 2017, **81**, 611 - 622. DOI: 10.1007/s10971-016-4209-7
- ⑥ A. Ratcha, T. Saito, R. Takahashi, S. Kongparakul, and H. Sawada, “Preparation and Thermal Stability of Fluoroalkyl End-Capped Vinyltrimethoxysilane Oligomeric Silica/Poly(acrylonitrile-co-butadiene) Nanocomposites – Application to the Separation of Oil and Water”, *Colloid Polym. Sci.*, 査読有, 2016, **294**, 1529 - 1539. DOI: 10.1007/s00396-016-3909-4.

〔学会発表〕（計 3 件）

- ① H. Sawada, “Preparation of Fluoroalkyl End-capped Oligomer/Cyclodextrin Polymer Composites Possessing a Superoleophilic/Superhydrophobic Characteristic: Development of Fluorinated Composite Material Having a Higher Adsorption Ability toward Organic Molecules”, Fluoropolymer 2018, June 24 - 27, Denver, Colorado, USA (2018).
- ② H. Sawada, Y. Endo, and Y. Oikawa, “Preparation and Applications of Fluoroalkyl End-capped Oligomer/Cellulose Nanofiber Composites”, The 10th Japanese-French Joint Seminar on Fluorine Chemistry, Kanazawa, Japan, September 27 - 29 (2017).
- ③ H. Sawada, Y. Takegahara, Y. Oikawa, J. Suzuki, S. Yamada, and M. Sugiya, “Preparation of Fluoroalkyl End-Capped Oligomer/PTFE Nanocomposites: Application to the Separation of Oil and Water”, FLUOROPOLYMER 2016, October 2 – 5, 2016 New Orleans, LA, USA.

〔図書〕（計 2 件）

- ① B. Ameduri and H. Sawada (Eds.) (S. Yamazaki, H. Sawada, M. Yoshida, T. Narita, S. Banerjee, A. Ghosh, S. Inagi, B. Hosemann, R. Siegmann, S. Beuermann, D. Pospiech, D. Jehnichen, P. Chunsod, P. Friedel, F. Simon, K. Grundke, C. Feng, X. Huang, H. Kaspar, B. Ameduri et al.) Fluorinated Polymers: Volume 1, “Synthesis, Properties, Processing and Simulation”, イギリス化学会, 2016年, 総頁数: 392頁.
- ② B. Ameduri and H. Sawada (Eds.) (R. Dams, K. Hintzer, I. Yamamoto, H. R. Allcock, M. Ohkura, Y. Morzawa, T. Hoshino, J. T. Goldbach, R. Amin-Sanayei, W. He, J. Henry, W. Kosar, A. Lefebvre, G. O’Brien, W. Navarrini, T. Hirai, D. A. Hercules, J. S. Thrascher, B. Amedurei, A. Fujimori, H. Sawada et al.), Fluorinated Polymers: Volume 2, “Applications”, イギリス化学会, 2016年, 総頁数: 372頁.