# 科学研究費補助金研究成果報告書

平成 22年 6月 17日現在

研究種目:若手研究(B)研究期間:2007~2009課題番号:19760581

研究課題名(和文) 吸油性ゲルを用いた再利用可能油水分離ゲルシートの開発

研究課題名(英文) Development of Reusable Oil Water Separation Seat

Using Lipophilic Gels

研究代表者

村上 知弘 (MURAKAMI TOMOHIRO)

弓削商船高等専門学校 商船学科 准教授

研究者番号:60280476

研究成果の概要(和文):吸水性ゲル及び吸油性ゲルを用いて再利用可能な油水分離ゲルシートの開発を試みた。吸水性ゲルはポリN-イソプロピルアクリルアミド(PNIPA)ゲルを用い、吸油性ゲルは、アクリル酸オクタデシル(ODA)ゲルを用いた。両ゲルの溶媒の吸収及び排出特性を調べた。PNIPAゲルは、一般的に使用されている高吸水性ポリマーに比べ、溶媒を吸収し、排出してもほとんど形状が変化しないことが明らかとなった。これらの結果から油水分離シートの開発に関する基礎的知見が得られた。

研究成果の概要 (英文): The development of the oil water separation gel seat reusable by the use of a hydrophilic gel and a lipophilic gel was tried. The hydrophilic gel used Poly (N-isopropylacryamide) (PNIPA) gel, and lipophilic gel used Octadecyl Acrylate (ODA) gel. Absorption and the exhaust characteristic of the solvent of both gels were examined. Shape has hardly changed though the PNIPA gel is repeatedly used for absorption and the exhaust of the solvent. On the other hand, ODA gel's absorbing oil enough became clear. From these results, a basic finding concerning the application development of the oil-water separator gel sheet was obtained.

## 交付決定額

(金額単位:円)

			( <u></u> b)   17/
	直接経費	間接経費	合 計
2007 年度	2, 200, 000	0	2, 200, 000
2008年度	600, 000	180, 000	780, 000
2009 年度	600, 000	180, 000	780, 000
年度			
年度			
総計	3, 400, 000	360, 000	3, 760, 000

研究分野: 高分子ゲル

科研費の分科・細目:総合工学・船舶海洋工学

キーワード: 高分子ゲル・油水分離

1. 研究開始当初の背景

今日世界的に環境保全意識が高まっており、海洋保全も例外ではない。海洋保全では

特に油の流失が、その周辺国へ大きなダメージを与える深刻な問題となっている。2003年7月にIMO(国際海事機関)において機関

室のビルジ(油と海水の混合液)処理装置(油 水分離器)の新基準が採択され,本年2005年 1月から施行されるなど、具体的な対策がな されている。多量のビルジに関しては、大型 油水分離機を使用することによって解決さ れるが、機関室内で出るその他少量のビルジ に関しては、現在ふき取り後、破棄されてい ることが大半であり、その対策がなされてい ないのが現状である。さらにふき取り用の布 などの使い捨てによる大量のごみの問題も また、海洋保全に重要にかかわってくる問題 である。本研究では、このような問題を解決 するため、図1に示すような油水分離吸水シ ートの作成を試み、水と油を別々に吸収して 処理し、なお吸収したシートに関しては繰り 返し使用が可能なシートを作成することを 目的とする。吸水材としてオムツなどに使用 されている一般になじみのある高吸水性ポ リマー(SAP)ではなく、感温性ゲルとして知 られているポリN-イソプロピリアクルル アミド(PNIPA)ゲルを使用する。PNIPAゲルは、 温度や電圧によってその体積を数十倍から 数百倍に変化させる体積相転移現象という 特異な現象を持つことが知られている。この 体積相転移現象を利用して、十分に吸水した 水を温度変化によってゲルを収縮させ、ゲル 中の水を急激に排出することが可能であり、 これにより再びゲルに吸水能力が回復され るので吸水材として再利用が可能となる。

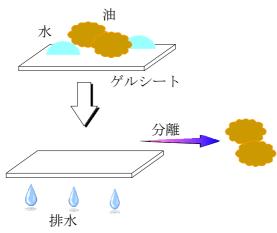


図1 油水分離ゲルシート

一方、油の吸油に関しては、吸油性ゲル(リポゲル)を使用する。吸油性ゲルは、分子中に長鎖アルキル基やアルキルアリール基等の親油基を有する架橋重合体であり、この親油基と油の分子間力により、分子中に油を取り込むものである。吸油性ゲルは、一般家庭で廃油処理に使用されている油ゲル化剤をは異なり、加熱、溶剤添加、混合等の煩雑な操作を必要とせず油を吸収させることが可能である。また、吸油されたゲルは、保油性、保形性を有し、吸水性ゲルと同様な特徴を持

つ。これら吸油性ゲルの吸油性能は、分子中の親油基と油の分子間力すなわち相互作用に影響される。モノマーによりガラス転移点が、異なるため、高粘度性の油を効率よく吸収させるゲルを選定することが重要である。従って吸収する油(機関室排出される油)に合うモノマーを選定するし、ゲルを作成する必要がある。これらを見つけ出すことを一つの目的とする。

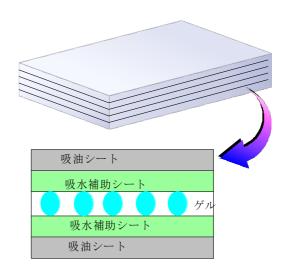


図2 ゲルシートの構成図

#### 2. 研究の目的

本研究では、油水分離吸水シートの作成を 試み、水と油を別々に吸収して処理し、なお 吸収したシートに関しては繰り返し使用が可 能なシートを作成することを目的とする。吸 水材として一般的になじみのある高吸水性ポ リマー(SAP)ではなく、感温性ゲルとして知ら れているポリN-イソプロピリアクルルアミ ド(PNIPA)ゲルを使用する。PNIPAゲルは、温 度や電圧によってその体積を大きく変化させ る体積相転移現象という特異な現象を持つこ とが知られている。この体積相転移現象を利 用して、吸水した水を温度変化によって吸水 材であるゲルを収縮させ、ゲル中の水を急激 に排出させる。これにより再びゲルに吸水能 力が回復されるので吸水材として再利用が可 能となる。

一方、油の吸油に関しては、吸油性ゲルの一種であるアクリル酸オクタデシル(ODA)ゲルを使用する。吸油性ゲルは、分子中に長鎖アルキル基やアルキルアリール基等の親油基を有する架橋重合体であり、この親油基と油の分子間力により、分子中に油を取り込むものである。この吸油性ODAゲルの吸油性能を調べ、温度依存性などを詳細に調べることにより、ゲル中への油の吸排出を知る。それらの結果を基に油水分離ゲルシートを作成する。

## 3. 研究の方法

## 1) 「吸油ゲルの物性]

アクリル酸オクタデシル(ODA)ゲルの 吸排水特性を調べる。アクリル酸オクタ デシル、ジメタクリル酸エチレングリコ ールをベンゼンで溶解させ、ODA ゲルを 作成する。作成した ODA ゲルを各温度で 体積を測定し、体積比を得る。昨年度の 結果を踏まえ、ODA ゲルの体積変化を詳 細に捉え、吸排水可能な温度を決定する。

## 2) [PNIPA ゲルの形状変化]

PNIPA ゲルに溶媒を吸収させ、その後、温度急変により溶媒を排出させ、その繰り返しによるゲルの形状変化を調べる。これらにより繰り返し使用による弊害がないか顕微鏡画像による微視的及び視覚的に調べる。

3) [海水中でのゲルの体積相転移測定] 吸水材として使用する N-イソプロピルアクリルアミド (PNIPA) ゲルの海水中での体積相転移現象を調べる。これまでPNIPA ゲルについては、主に純水中で調べてきたので、海水に対しての膨潤挙動のデータはない。よって海水中でのPNIPA ゲルの相図を得るため、PNIPA ゲルを作成し、恒温槽の中で種々の温度のときの体積を読み取り顕微鏡にて計測し、体積比を得る。温度と体積比の相図を完成させ、ゲルの転移点及び膨潤比を決定する。それにより油水分離ゲルシートに適したゲルパウダーを作成する。

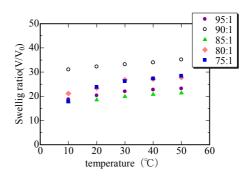
#### 4) 「吸水ゲルシートの作成]

ポリN-イソプロピルアクリルアミド、メチレンビスアクリルアミド、テトラメチルエチレンジアミン、過硫酸アンモニウムと純水を加えて恒温槽内のビーカーで 20℃24 時間かけてゲル化し、そのゲルを乾燥させた後、粉砕機で 250 μ m以下に微粒子化してシート材料で包み高分子ゲルシートとする。さらにその上に吸油シートを取り付けて、油水分離シートとする。

### 4. 研究成果

本研究では吸油性に重点を置き、吸油性材料の選定からはじめた。吸油性材料としてアクリル酸オクタデシル(ODA)ゲルを用いた。同ゲルは、九州大の佐田らのグループがそのイオン性から大きく体積変化を起こすと報告があった。そのODAゲルの体積変化を利用して吸油を行うことを試みた。特に吸水性ゲルであるN-イソプロピルアクリルアミド(NIPA)ゲルとの比較のためにもODAゲルの感温性について調べた。このとき同時に架橋剤

を変化させた種々の ODA ゲルを用意し、その(吸油性)体積変化も調べた。本実験では吸油性を調べるに当たり、溶媒にベンゼンを用いた。計測は ODA ゲルをベンゼン中におき、種々の温度での ODA ゲルの直径を読み取り顕微鏡で計測し、その体積比を得た。これらの実験結果から NIPA ゲルでみられる体積相転移現象の温度範囲では、若干の変化はあったものの、NIPA ゲルのような著しい体積変化は見られなかった。しかしながらゲルの架橋密度が増すと膨潤度が低下するというゲルの特徴は見られた。



## 図3 ベンゼン中の ODA ゲルの温度依存性

また、PNIPA ゲルと SAP の溶媒排出乾燥渦 程を専用ソフトを用いて計測し、膨潤状態か ら収縮状態まで時間経過と共に示したもの が図4及び図5である。図5はPNIPAゲルの ものであるが、ゲル温度を転移温度以上に上 げてから約 50 秒でゲル直径が 1080 μ mから 870μm程度に小さくなっている。体積比に換 算すると 81 から 42 と約半分となっている。 その後収縮挙動は滞り,約200秒間停滞する。 その後またゲルの直径はゆっくりと減少に 向かい, 完全に乾燥した状態で直径は800μm となった。乾燥状態の直径が元の大きさであ る  $350 \mu m$  よりも大きくなっているが、これ は球状であったゲルパウダーが膨潤した後 に乾燥過程においてビーカーに張り付いて 平らになったので, 平面上では大きくなった ように見られる。

加熱開始直後の急激な直径の変化は PNIPA ゲルの特徴である体積相転移現象によるものである。一方、直径の変化後のゲル直径の停滞は、ゲル中の自由水が排出されきって、拘束水が蒸発し始めるまでの時間だと考えられる。ゲルの溶媒はゲル内外を自由に出入りできる自由水と官能基に束縛されている拘束水に分けられるが、停滞後の直径の変化はゲル内部の官能基に束縛されている拘束水の蒸発によるゲルの収縮を示すと思われる。蒸発によるものなので、はじめの傾きより緩やかとなっている。またゲルの収縮は、

前述のようにゲル表面の収縮によるスキン相の形成がゲル内の溶媒の排水速度に強く影響することが知られている<sup>1</sup>が,ゲルの吸収による膨潤理論のように簡単には説明できない。

次にSAPの膨潤状態から乾燥状態までの直径の変化と時間経過を図6に示す。PNIPAゲルに比べると直線的な変化となっているが、これは途中から円形を形成せず、どこが直径だか不明なため、計測をそれ以上行わなかった。その結果、直径が計測できるところの変化過程となっている。これらは前さととなっている。とAPは架橋点が少なく膨潤するところの変化過程となっている。と元の形を保てなよりが、溶媒がなくなると元の形を保てなくなるためである。実際はSAPからの排出はこの先1000秒まで続いていた。これらの結果からPNIPAゲルは、形状が加わわないため繰り返し使用に適していることが明らかとなった。

これらの結果から油水分離シートの開発 に関する基礎的知見が得られた。

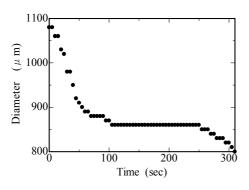


図 4 PNIPA ゲルの乾燥過程

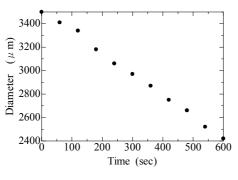


図5 SAPの乾燥過程

## 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2件)

- ① Tomohiro Murakami, Syazwani Binti Mohd Najib, Shogo Umakoshi, Application and Characteristics of Lipophilic Gels, MEMOIRS of the Yuge National College of Maritime Technology Vol.31, pp19-22(2009) 無
- ② <u>村上知弘</u>、赤瀬渉、ゲルシートの繰り返し特性とゲルの収縮挙動、弓削商船高等専門学校 紀要 30 号、pp25-29(2008)、無.

## 〔学会発表〕(計1件)

① 赤瀬渉、<u>村上知弘</u>、リユーザブル吸水シート の排水特性とゲルの収縮挙動、日本包装学会 第 16 回年次大会(2008).

〔図書〕(計 件) 〔産業財産権〕 ○出願状況(計 件)

名称: 発明者: 権類者: 種類: 田内外の別:

○取得状況(計◇件)

名称: 発明者: 権利者: 種類: 番号: 取得年月日: 国内外の別:

〔その他〕 ホームページ等

- 6. 研究組織
- (1)研究代表者

村上 知弘 (MURAKAMI TOMOHIRO) 弓削商船高等専門学校商船学科 准教授 研究者番号:60280476

)

(2)研究分担者

研究者番号:

(3)連携研究者

研究者番号: