

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 15 日現在

機関番号：11101

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2022

課題番号：19K05027

研究課題名(和文) 含フッ素コンポジット類をキーとした水中有機微量汚染物質の高効率除去システムの創出

研究課題名(英文) Creation of Highly Efficient Removal System of Organic Trace Pollutants in Water by Using Fluorinated Composites as a Key Material

研究代表者

澤田 英夫 (Sawada, Hideo)

弘前大学・理工学研究科・客員研究員

研究者番号：50259909

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、超親油・超撥水性を示す一連の含フッ素オリゴマーコンポジット類をキーマテリアルとした水中の有機微量汚染物質を瞬時にかつ高効率に除去しうる吸着剤さらにはそのシステムの開発を行なった。これら一連のコンポジット類において、マグネタイトユニットを新たに組み込ませたコンポジットを用いることにより、水中に存在する微量フッ素系芳香族化合物を永久磁石の作用により、高選択的かつ容易に除去できた。興味深いことに、含フッ素オリゴマー/砂コンポジットを用いることにより水中に存在する微量芳香族フッ素化合物をより高効率・高選択的に除去しうるシステムが構築できることも明らかとなった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

残留性有機汚染物質は工場排水を通じ河川さらには海へも排出されるため、これら汚染物質の除去は極めて重要な地球ベースでの環境問題となっている。従って、水中の有機微量汚染物質を瞬時にかつ定量的に、さらには簡便に除去しうる新規な吸着剤の開発が急務となっている。このような状況下において本研究により開発された含フッ素コンポジット類、特に含フッ素マグネタイトコンポジットはこのような地球ベースでの環境問題に対応した微量有機汚染物質、特に微量有機フッ素化合物を高効率かつ瞬時に、さらには簡便に除去できるものであり、よりクリーンな生活環境を構築しうる材料となることが確信される。

研究成果の概要(英文)：This study showed the creation of the removals possessing smoothly and highly efficient ability for the organic trace pollutants from aqueous solutions, including their system by using fluorinated oligomeric composites having superoleophilic/superhydrophobic characteristic as a key material. Especially, in a series of these fluorinated composites, fluorinated magnetic composites, of whose magnetite units were newly encapsulated into the composite cores, were found to have not only the high selectivity but also the smoothly removal ability for the removal of the trace fluorinated aromatic compounds from aqueous solutions under the magnetic fields. More interestingly, it was demonstrated that fluorinated oligomer/sand composites can also supply higher and more selective removal ability for the fluorinated aromatic compounds from aqueous solutions.

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 コンポジット 超親油/超撥水 選択的除去 含フッ素芳香族化合物 有機汚染物質 排水 マグネタイト

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

様式 C-19、F-19-1、Z-19（共通）

## 1. 研究開発当初の背景

文化の発展・維持のため、今までに多種多様な機能性有機物質が開発されてきたが、これら多くの物質はより安全性を追求し人工的に作り出されたため、自然界では分解せず残留し、さらには半揮発性を示すものが多い。特に、半揮発性有機物質は空気中に拡散することにより世界各国に影響を及ぼすことが懸念される。また、残留性有機汚染物質は工場排水を通して河川さらには海へも排出されるため、これら汚染物質の除去は極めて重要な地球ベースでの環境問題となっている。このような観点から、水の浄化さらには水質改善が強く望まれているのが現状であり、これら要望に対応する材料として活性炭が従来より多用されてきている。活性炭は安価であり、種々の化合物の吸着には有用であるものの、有機微量汚染物質の吸着率は一般に低いものが多い。従って、水中の有機微量汚染物質を瞬時にかつ高効率で、さらには簡便に除去できる新規な除去剤の開発が急務となっている。

## 2. 本研究の目的

本研究目的は、上記に示した環境問題に対応しうる含フッ素コンポジット類を開発し、本コンポジット類が独自に発現しうる超親油/超撥水性を活かすことによる水中の有機微量汚染物質を瞬時かつ簡便にさらには高効率で除去しうる除去剤さらにはそのシステムを創出するものである。特に本研究では、フッ素系有機汚染物質を高選択的にかつ高効率で除去しうる除去剤を開発することもその目的である。

## 3. 研究の方法

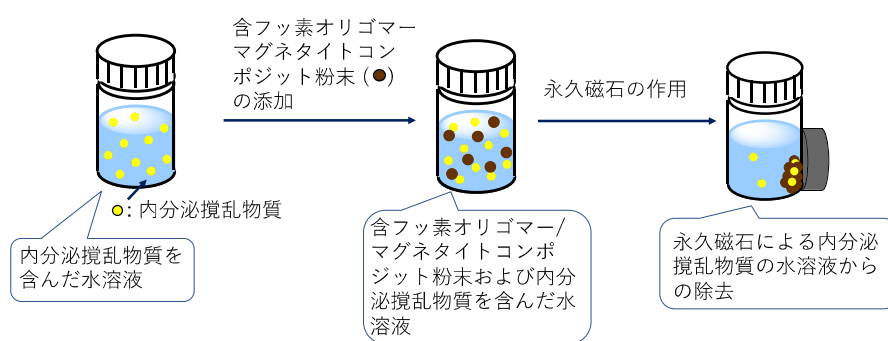
本研究課題では超親油/超撥水性を示す含フッ素モノリス型コンポジット、含フッ素シリコーンゴム型コンポジット、含フッ素リポゲル型ナノコンポジットおよび含フッ素セルローズファイバー型コンポジット等を開発させる。次いで、これら一連のコンポジット類による水中に存在する微量有機化合物、特に微量フッ素系芳香族化合物を高選択的かつ容易に除去しうるシステムを開発させる。

## 4. 研究成果

本研究は、超親油/超撥水性を示す含フッ素オリゴマーコンポジット類をキーマテリアルとした水中の有機微量汚染物質を瞬時にかつ高効率に除去しうるシステムを創出させることにある。具体的には、有機物に対して包接能さらには吸着能を示すシクロデキストリンポリマー(CDP)粒子さらにはマグネタイト微粒子およびマイクロサイズシリカ粒子( $\mu\text{-SiO}_2$ )に注目し、これらゲスト分子存在下、含フッ素オリゴマーのゾル-ゲル反応により対応する含フッ素オリゴマーコンポジット類を調製し、次いで水中に存在する内分泌攪乱作用を示すビスフェノール A 等の種々の有機汚染物質の瞬時かつ高効率で簡便な除去法さらにはリサ

イクル可能なシステムを創出させた。本研究では含フッ素オリゴマー/マグネタイトコンポジット類を用いることにより水中に存在する有機微量汚染物質を超親油/超撥水性を示すコンポジットがその超親油性のため瞬時に捕捉し、捕捉された有機汚染物質を永久磁石等により簡単に回収させるシステムをも開発させた。これらシステムに関する概念図を図 1 に示した。

図 1 に示すように、含フッ素オリゴマー/マグネタイトコンポジット類を用いることにより、水中に存在する微量有機汚染物質を永久磁石により、より容易に回収でき、その回収プロセスには繰り返し特性があることが明らかとなった。



**図 1 含フッ素オリゴマーマグネタイトコンポジット粉末を用いた水中に存在する内分泌攪乱物質の永久磁石による回収およびそのプロセス**

本研究ではさらに、新しいタイプの含フッ素モノリス型コンポジット、含フッ素シリコンゴム型コンポジット、含フッ素リポゲル型ナノコンポジットおよび含フッ素セルロースファイバー型コンポジット類の開発をそれぞれ行った。含フッ素セルロースファイバーコンポジット類においては超両疎媒性を示し、他のコンポジット類においては超親油/超撥水性を示すことを明らかにさせた。超親油/超撥水性を示す含フッ素モノリス型コンポジットにおいてはマグネタイトユニットを新たに組み込ませることに成功し、新しいタイプの含フッ素モノリス型マグネタイトコンポジット類へと誘導できた。このコンポジット類を用いることにより、水中に存在する微量フッ素系芳香族化合物を永久磁石により、高選択的かつ容易に除去できた。他の超親油/超撥水性を示す含フッ素コンポジット類においても、水中に存在する微量芳香族化合物、特にフッ素系芳香族化合物をより選択的に除去できることを明確にさせた。本研究ではまた、超親油・超撥水性を示す含フッ素コンポジット類以外に高撥油・超親水性等を示す含フッ素コンポジット類の開発とこれらユニークな表面濡れ性を示すコンポジット類の構造とその濡れ性との関係について考察を行なった。具体的には、含フッ素オリゴマーコンポジット類の調製において新たにマイクロサイズに制御された粒子を添加させることにより超親油・超撥水性が発現される挙動の解明をコンポジット粒子表面の水滴および油滴の接触角測定以外に FE-SEM、EDX マッピング測定により行な

った。特に、先に示したコンポジット調製時に新たに撥油/超親水性を示す含フッ素オリゴマー類を添加させ得られた新規なコンポジット類は高撥油・超親水性へと表面濡れ性を変化させることができ、その濡れ性の変化に関する挙動の解明にも同様に成功した。これらの研究成果を基に、よりプラクティカルな応用展開を可能としうる最適な除去システム創出の観点から、シリカゲル粒子よりも汎用性のより高い平均粒子サイズが数百マイクロレベルの砂粒子に注目し、砂粒子を用いた含フッ素オリゴマーコンポジット類の開発を行った。その結果、得られた新規なコンポジットは超親油/超撥水性を示すことを明らかとさせ、水/油混合液の分離さらには水中に存在する微量芳香族フッ素化合物の高効率・高選択的な除去システムを構築できた。このシステムは今までに開発に成功してきた含フッ素コンポジット類と比較し、その分離性さらには分離時間等の短縮が可能となり、有機フッ素化合物の除去率をも高めることができた。有機フッ素化合物は最近、医薬品さらには農薬等に数多く使用されており、医薬品においては20%以上、農薬においても30%以上を占めるとされている。従って、工場排水さらには河川等における微量有機フッ素化合物(有機汚染物質)の回収技術の確立は今後、その重要性がより高まることは明確であり、本研究課題により得られたこれら研究成果の今後のさらなる応用展開が大いに期待される。

#### <引用文献>

松本茂野, 木田泰孝, 山本秀樹, 芝田準次, 水溶液中の微量有害有機物の除去に対する溶媒浮選法の適用, 資源と素材, **113**, 701 - 706 (1997).

K. Muller, C. Faeh, and F. Diederich, Fluorine in Pharmaceuticals: Looking Beyond Intuition, *Science*, **317**, 1881 - 1886 (2006).

Y. Ogawa, E. Tokunaga, O. Kobayashi, K. Hirai, and N. Shibata, Current Contributions of Organofluorine Compounds to the Agrochemical Industry, *iScience*, **23**, 101467 (1-23) (2020).

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計18件（うち査読付論文 16件 / うち国際共著 3件 / うちオープンアクセス 5件）

1. 著者名 K. Yamashita, S. Sasahara, and H. Sawada	4. 巻 299
2. 論文標題 Facile Preparation and Application of Fluoroalkyl End-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer/Methyltrimethoxysilane Nanocomposite Lipogels Possessing Superoleophilic/Superhydrophobic Characteristic	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Colloid Polym. Sci.	6. 最初と最後の頁 637-648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00396-020-04781-7	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Yamashita, T. Yokouchi, and H. Sawada	4. 巻 18
2. 論文標題 Facile Preparation of Fluoroalkyl End-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer/ , -Dihydroxy-Terminated Poly(dimethylsiloxane) Composite Rubber: Application to Effective Removal of Fluorinated Aromatic Compound from Aqueous Methanol Solution by Fluoroalkylated Silicone Composite Rubber	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 J. Coat. Technol. Res.	6. 最初と最後の頁 63-73
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s11998-020-00382-9.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Yamashita, S. Sasahara, and H. Sawada	4. 巻 1
2. 論文標題 Preparation of Monolithic Fluoroalkyl End-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer/Methyltrimethoxysilane/Magnetite Composites: Application to Selective Removal of Fluorinated Aromatic Compounds from Aqueous Methanol Solution under Magnetic Field	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Composites Part C: Open Access	6. 最初と最後の頁 100003 (1-9)
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.jcomc.2020.100003.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 H. Sawada, M. Chiba, G. Honma, K. Yamashita, and J. Suzuki	4. 巻 96
2. 論文標題 Preparation of Fluoroalkyl End-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomer/Micro-sized Silica Composites Possessing Superoleophilic/Superhydrophobic Characteristic: Application to Selective Removal of Aromatic Compounds from Aqueous Methanol Solution by Using These Composites	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 J. Sol-Gel Sci. Technol.	6. 最初と最後の頁 636-648
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10971-020-05351-7.	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Yamashita, S. Okada, and H. Sawada	4. 巻 581
2. 論文標題 Preparation of Fluoroalkyl End-capped Vinyltrimethoxysilane Oligomeric Silica/Magnetite Composites - Application to Separation of Oil and Water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Coll. Surface A, Physicochem. Eng. Asp.	6. 最初と最後の頁 123668
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.colsurfa.2019.123668	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計18件 (うち招待講演 10件 / うち国際学会 6件)

1. 発表者名 H. Sawada
2. 発表標題 Preparation and Applications of Fluoroalkyl End-Capped Oligomeric Composites
3. 学会等名 Fluoropolymers: Research, Production Problems, New Applications (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 H. Sawada, S. Okada, and K. Yamashita
2. 発表標題 Preparation of Fluorinated Oligomeric Silica/Magnetite Composites: Application to Selective Removal of Fluorinated Aromatic Compounds from Aqueous Solution under Magnetic Field
3. 学会等名 Pacific Rim Symposium on Surfaces, Coatings & Interfaces 2022 (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 H. Sawada	4. 発行年 2020年
2. 出版社 Elsevier	5. 総ページ数 380
3. 書名 Opportunities for Fluoropolymers: Synthesis, Characterization, Processing, Simulation and Recycling (Chapter 7: Preparation and Applications of Fluoroalkyl End-capped Oligomeric Composites)	

〔産業財産権〕

〔その他〕

弘前大学大学院理工学研究科澤田研究室 <a href="http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~fsaw/">http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~fsaw/</a> 弘前大学大学院理工学研究科 澤田研究室 [研究業績書(報文)] <a href="http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~fsaw/work/originalpaper/originalpaper.html">http://www.st.hirosaki-u.ac.jp/~fsaw/work/originalpaper/originalpaper.html</a>
---

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------