

# イオン化 ODA ゲルの吸排出特性

村上 知弘\* 馬越 翔吾\*\*

## Absorption and Discharge Properties of The Ionized ODA Gels

Tomohiro MURAKAMI\* Shogo UMAKOSHI\*\*

### Abstract

The swelling degree of Octadecyl Acrylate (ODA) gels with various counter ions in Benzene were measured as a function of temperature. The swelling degree of the ODA gel has grown with the rise of the temperature, too. The volume ratio of ionized ODA gel has grown by about two times compared with the neutral ODA gel. Moreover, the absorbed amount to the diesel oil of the ODA gel powder was examined. Ionized ODA gel powder absorbed diesel oil by as much as four times compared with the neutral ODA gel powder. From the results, it was expected to apply in the various fields such as reusable oil water separation gel sheets

### 1. はじめに

近年、船舶事故等による海洋への原油流出が、海洋汚染、さらには近接した沿岸地域へ大きなダメージを与えている。2010年4月にアメリカ・ルイジアナ州のメキシコ湾沖合にある石油掘削施設「ディープウォーター・ホライズン」で、大規模な爆発があった。原油流出量は1日に約1万6千キロリットル(2010年6月現在)にも上っている<sup>[1]</sup>。現在、海洋での流出油の回収方法として、オイルフェンスや油処理剤、油ゲル化剤、油吸着材などがある。しかし、いずれも応急的で、油吸着材に関しては使い捨てで再利用できないため、大量のゴミが溜まるなどの環境問題が挙がってくる。このように世界的に環境保全意識が高まっている中、「地球環境に調和し、持続可能な人間社会を達成するための物質・材料」と定義されたエコマテリアルが世界的に注目されている。

「吸油性ゲル」はその中の一つである。本研究では、吸油性ゲルに着目し、油ゲル化剤のような使い捨てられない再利用を目的とした。しかし、吸油性ゲルは、吸水性ゲルと違い、吸収率及び排出率で劣るため、現段階ではほとんど利用されていない。また、布な

どと違い、吸油ができることで需要があるにもかかわらず特性がほとんど理解されていないので応用が進んでいない状況である。吸油性ゲルの吸排出特性の理解が大きな課題となっている。

本研究では、吸油性ゲルとして知られているアクリル酸オクタデシル (ODA) ゲルを基にイオン化 ODA ゲルを作成し、その吸排出特性を調べ、さらにゲルをパウダー状にして、A 重油の吸収量を測定した。それらの結果から、再利用可能な油水分離ゲルシートへの応用に展開させることを目的とした。

### 2. 理論

#### 2.1 吸油性ゲル

吸油性ゲルとは、分子中に長鎖アルキル基やアルキルアリール基など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。吸油性ゲルの吸油性能を支配する因子には二つあり、一つは親油基の導入が可能なモノマーの選出、もう一つはゲルが油に溶解するのを防ぐために導入される架橋条件の選定である。架橋密度が小さいほど吸油倍率は大きくなるが、架

\* 商船学科

\*\* 海上輸送システム工学専攻

橋密度低下に伴うゲルの強度が低下してしまう。また、吸油性ゲルは、吸水性ゲルにみられる静電反発による網目の広がりをおよぼす作用が利用できないため、吸液倍率は吸水性ゲルより1~2桁低い数十倍程度にとどまる。図1に吸油性ゲルの構造図を示す<sup>[2]</sup>。

## 2.2 イオンの効果

高分子電解質ゲルの構造および性質は、中性ゲルに比べて、理論的にも実験的にも理解が進んでいない。ゲルどころか溶液においてさえも、高分子電解質の性質には未解決の問題が多い。高分子電解質溶液においては、イオン間の長距離クーロン力が、も音大を必然的に多体問題とする。さらに、たとえ純溶媒であっても、その系は高分子イオン、対イオン、それに溶媒からなる三元系であり、それら相互の間の平衡を考えなければならない<sup>[3]</sup>。

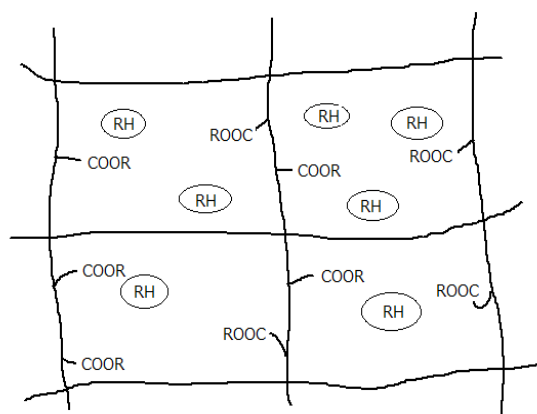


図1 吸油性ゲルの構造

## 3. 実験

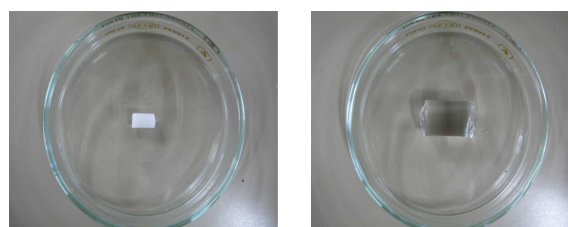
### 3.1 ODAゲルの作成方法

本研究で使用したゲルは、九州大学の佐田らのグループが創作したゲルを基に作成した<sup>[4,6]</sup>。モル比 (ODA : EGDMA) = 95 : 1 の ODA ゲルの作成方法を以下に述べる。主鎖として ODA (和光純薬工業(株)) 9.8625g をビーカーに入れ、そこに溶媒であるベンゼン (和光純薬工業(株)) を 15.2ml 加えた。また、架橋剤としてジメタクリル酸エチレングリコール (EGDMA) (和光純薬工業(株)) 60  $\mu$ l, 反応開始剤としてアゾビスイソブチロニトリル (AIBN) (和光純薬工業(株)) 0.099g を加えて溶解させた。これらの溶液に内径 5mm のガラス管を浸し、恒温水槽を用いて 60°C で 24 時間放置し、ゲル化させた。その後、ガラス管内で固まったゲルを取り出し、メスで約 5mm 以

下に切り、これを実験試料とした。図2の (a) に乾燥した ODA ゲル及び (b) に膨潤時の ODA ゲルを示す。

### 3.2 TFPB 入り ODA ゲル作成方法

図3に疎水性イオン対を導入した高分子ゲルの合成を示す。疎水性イオンモノマーを導入することで ODA ゲルがイオン化し、有機溶媒中でイオンが解離し、ゲル内外で浸透圧差を発生させ、大量の有機溶媒を吸収することができる<sup>[6]</sup>。作成方法は、3.1 に示した ODA ゲルと同様である。作成途中に疎水性イオン対であるテトラキス [3, 5-ビス (トリフルオロメチル) フェニル] ほう酸ナトリウム塩二水和物 (TFPB) (和光純薬工業(株)) を 3mg 加えて溶解させた。なお、ゲル化及び取出し方法は前節で述べた ODA ゲルと同じである。



(a) 乾燥時

(b) 膨潤時

図2 ODAゲル

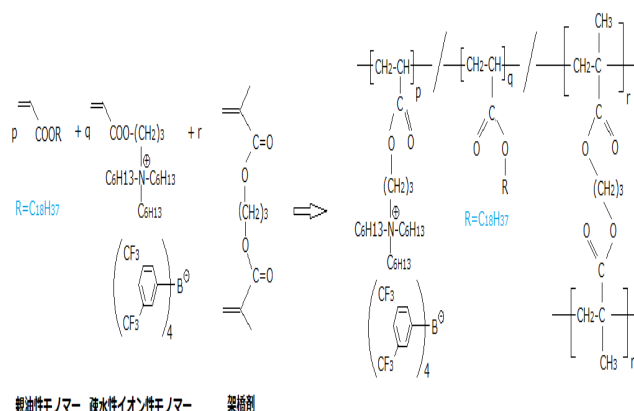


図3 疎水性イオン対を導入した高分子ゲルの合成

### 3.3 実験装置

本研究の実験装置 (高温時) の写真を図4に示す。アクリル板で作られた水槽に恒温器 (アドバンテック東洋(株)) を取り付けられた極簡単な構造である。この恒温器は 0.1°C 刻みで温度を制御することができる。

高温時は、水槽をラップで覆い、さらに水位コントローラ（アズワン(株)）を取り付けることによって水位の低下を防いだ。室温以下の低温時の場合は専用のクーラー（THOMAS KAGAKU CO.LTD.）を用いて冷却した。

### 3.4 実験方法

#### 3.4.1 ODA ゲルの温度依存性

ガラス瓶に溶媒であるベンゼンをゲルが十分に浸るくらい入れ、作成した各ゲルをガラス瓶へ入れる。これを 0.1℃刻みで制御できる恒温水槽内に置き、温度を 10℃から 20℃までは 5℃刻みで、20℃からは 2℃刻みで上昇させ、50℃まで計測する。計測は、平衡状態にするため 24 時間置き、読み取り顕微鏡を用いて各ゲルの直径  $d$  を計測し、作成時の直径  $d_0$  から、 $(d/d_0)^3 = (V/V_0)$  として体積比を算出した。



図 4 実験装置 (高温時)

#### 3.4.2 A 重油吸収実験

ゲルに吸収させる A 重油は、市販の A 重油を用いた。図 5 にろ過装置を示す。装置は、上部のファンネルと下部のベースをクランプで挟み、メスシリンダーに挿入した簡単な構造である。A 重油とゲルを分けるため、ファンネルとベースの間にはメッシュ 10 $\mu$ m (日本ミリポア(株)) のフィルタを挿入している。ゲルは粉末機（三庄インダストリー(株)）を用いて約 200 $\mu$ m ぐらいの粉末状ゲルパウダーとした。A 重油

10ml とゲルパウダー 1g をビーカー内に入れ、よくかき混ぜ、十分に時間をおく。この時、ゲルが A 重油を吸収してゾル状なのか、A 重油が粘性を増しているだけなのかを区別できづらくなっている。この後、ビーカー内の A 重油をろ過装置内に流し入れた。図 6 に示すように落ちた A 重油はゲルに吸収されなかったものであるため、落ちた A 重油量を計測することによって、ゲルに吸収された量を知ることができる。このように落ちてきた A 重油の量を計測し、残量から吸収量を算出した。

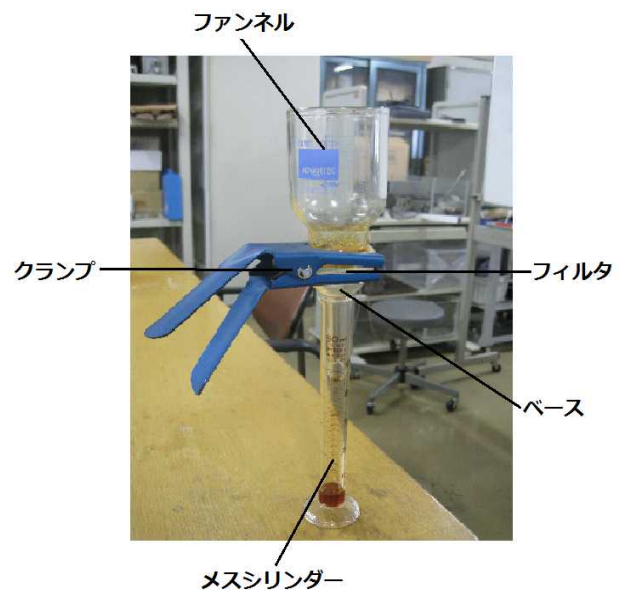


図 5 ろ過装置

## 4. 結果と考察

### 4.1 各ゲルの温度依存性の比較

図 7 に ODA ゲルと TFPB 3mg 入り ODA ゲルの温度依存性を示す。縦軸は体積比 ( $V/V_0$ )、横軸を温度としている。両ゲルとも温度が上昇するとわずかではあるが体積比が大きくなっている。TFPB は図 3 に示すように C, H を多く含んでいる。これがベンゼンの C, H と結合するため、ベンゼンをより吸収し、中性 ODA ゲルよりも体積比が大きくなると考えられる。よって TFPB を導入することで ODA ゲルがイオン化し、ベンゼンをより多く吸収することがわかった。体積比では、約 1.7~2.0 倍程度大きくなる。

### 4.2 ゲルの A 重油吸収量

図 8 に各ゲルパウダー 1g に対する A 重油の吸収量を示す。ODA ゲルは A 重油 10ml に対して落ちてきた

A重油の量は8.5mℓであった。一方、TFPB 3mg入り ODA ゲルの落ちてきた A 重油の量は4mℓであった。よって ODA ゲルは1.5mℓ、TFPB 3mg 入り ODA ゲルは6mℓの A 重油を吸収していることがわかった。両ゲルを数値で比較すると約4倍 TFPB 3mg 入り ODA ゲルの方が大きくなっていることがわかった。これは前節で述べた ODA ゲルをイオン化することでベンゼンと同様に A 重油もより多く吸収できるということを示している。ODA ゲルの温度依存性では、0mg と 3mg は2倍程の差であるが、A 重油では4倍以上の吸収量の差となった。これはゲルパウダーにしたために吸収量が増したのか、ODA ゲルがベンゼンより A 重油を吸収しやすいのかは、現在ではまだ理解していない。今後詳細に調べる必要があると考える。

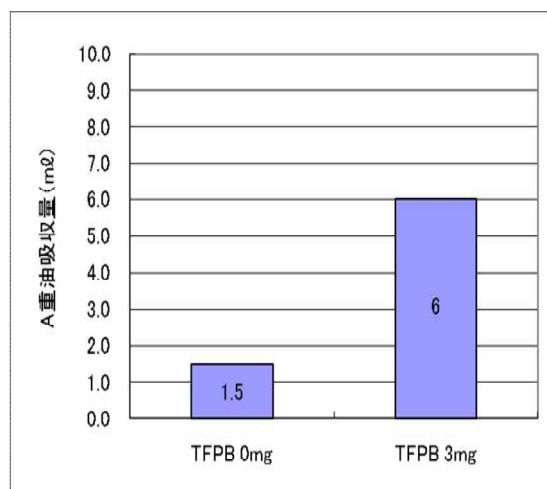


図8 ゲルパウダーの A 重油吸収量

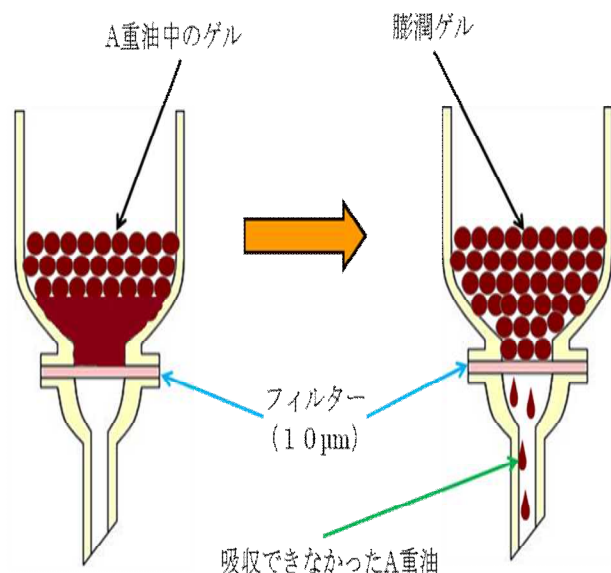


図6 ろ過メカニズム

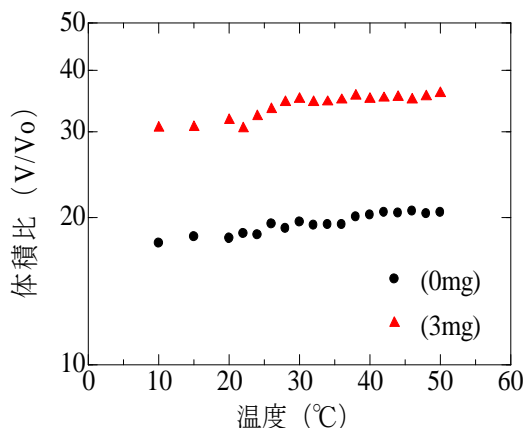


図7 イオン化 ODA ゲルの温度依存性

### 5. まとめ

ODA ゲルには温度が上昇すると体積比が大きくなるという温度依存性があることが明らかとなった。また、ODA ゲルをイオン化することにより、体積比で約1.7~2.0倍大きくなることが示された。

A 重油の吸収量はイオン化 ODA ゲルの方が約4倍程度吸収量が大きくなることが明らかとなった。

これらの結果から ODA ゲルをイオン化することによりベンゼンや A 重油などの溶媒をより多く吸収すること明らかになった。また、パウダー状にしたゲルは、A 重油を十分吸収することが示されたため、パウダー状にしたゲルを用いて再利用可能な油水分離ゲルシートへの応用も展開できることが示された。

### 謝辞

本研究の一部は、造船学術研究推進機構からの助成によって行われた。

### 参考文献

- [1] 株損保ジャパン・リスクマネジメント, SJMR レポート, 100524 (2010)
- [2] 長田義仁, 梶原莞爾 編『ゲルハンドブック』エヌ・ティー・エス p.610 (1997)
- [3] 長田義仁, 梶原莞爾 編『ゲルハンドブック』エヌ・ティー・エス p.43 (1997)
- [4] Toshikazu Ono, Takahiro Sugimoto, Seiji Shinkai, Kazuki Sada : *Nature Materials*, 6, 429-433 (2007)

- [5] 小野利和, 佐田和己, 第 21 回高分子ゲル研究  
討論会・講演要旨集, 103, (2010)
- [6] 技術シーズ集 2008, (株)産学連携機構九州 p.15  
(2008)