

環境調和型低表面エネルギー界面活性剤の開発と応用

The Development and Application of Environmental-friendly, Low Surface Energy Materials



鷺坂 将伸
Masanobu Sagisaka

弘前大学大学院理工学研究科
准教授
Associate Professor,
Graduate School of Science
and Technology,
Hiroshima University

研究の目的、背景

Purpose and Background of the Research

撥水・撥油処理剤、防曇・防汚剤などに広く利用される低表面エネルギー(Low surface energy, LSE)材料として、テフロンのような有機フッ素化合物がよく利用されてきた。しかし、それらは、高コストや生体蓄積性のため、使用が制限されており、それらに代わる非フッ素系LSE材料が渴望されている。また、有機溶剤を利用する従来技術は、安全性、環境汚染、化石資源利用など様々な面で多くの問題を抱える。代替溶剤として超臨界CO₂の利用が提案されているが、効果的・効率的な運用には溶媒特性の改善が必要であった。すなわちナノ粒子合成や酵素反応、抽出、洗浄、染色などへの応用では、極性物質の溶解性を改善させる水の分散が、原油増進回収(CO₂-EOR)への応用ではFingering現象(CO₂が空洞をとおり流れ出てしまう現象)を抑えるためのCO₂増粘剤が求められている。そしてこれらは、コロイドを形成するLSE材料により達成できる。そこで、メチル基の集積化による非フッ素系LSE材料の開発を進め、グリーンケミストリー技術への応用を試みている。

There are numerous applications for low surface energy materials (LSEMs) today, including antifog and liquid-repellent surfaces. Currently, LSEMs are made from fluorinated compounds. However, fluorocarbons present significant environmental risks owing to bio-persistence and bio-accumulation, and are costly. The need to develop non-fluorinated LSEMs has been voiced by the scientific community for the last three decades. That said, the emission of volatile organic compounds (VOCs) is also known to be detrimental to the environment. Supercritical CO₂ (scCO₂) has emerged as a promising substitute for VOCs, offering both green and energy-saving properties, in addition to being cheap, non-toxic and non-flammable. One of the important challenges for scCO₂ application is to improve the solubility of polar materials in scCO₂ solvency. Such an improvement will enable the broadening of scCO₂-based technologies, which industries can use to replace volatile organic compounds (VOCs). One

particular application of scCO₂ can be found in its ability recover crude oil (CO₂-EOR) from porous rocks in reservoirs. The main disadvantage of using CO₂ in EOR is its low viscosity, which does not promote a uniform flow of CO₂ through oil-bearing reservoirs, but rather viscous fingering of CO₂ via a pathway of least resistance through porous media. There is therefore a need to develop systems that will enhance CO₂ viscosity to a level comparable to that of the oil. These aforementioned challenges will be solved by colloid-forming LSEMs. Currently, Dr Sagisaka and foreign joint-research groups are developing non-fluorinated (or low F-content) LSEMs for the purpose of applying it to green chemistry.

研究成果

Research Findings

- ①メチル基を多く含む多分岐炭化水素鎖を疎水基として利用し、非フッ素系でありながら水の表面エネルギーを21.8 mJ/m²(30%程度)まで低下させるLSE界面活性剤(LSES)の開発に成功した。さらに、このLSESは過去20年間も最優秀高速湿潤剤であり続けたトリシロキサン界面活性剤と同等の高速濡れ性能も発揮した。
 - ②開発したLSESを利用して1分子あたり85分子以上の水を分散させた、過去最大効率のW/CO₂ナノ分散系を達成した。一方で、CO₂-EORを効率化させるCO₂増粘性の泡(CO₂ foam)を、典型的な油田内環境(100気圧以上の高圧力、100°C以上の高温、10万~23万ppmの高塩濃度)で3週間以上も安定に形成させる界面活性シリカ粒子を発見した。
 - ③Graphene-philicなLSESを開発し、それによりカーボンナノチューブやグラフェンなどの炭素ナノ材料を天然ゴムやセルロースとともに水に分散させ、既報のものよりも10倍以上導電性が高い炭素ナノ材料/天然高分子複合膜を調製することに成功した。
 - ④低表面エネルギーを発生させるトリメチルシリル基を導入したチオフェンモノマーを合成し、電解重合することで、バラの花弁のように水滴をピン止めするPetal効果や蓮の葉のように水をはじくLotus効果をもつ超撥水性ナノファイバー構造薄膜の調製に成功した。
- ① By employing hyperbranched alkyl chains with multiple methyl groups as a surfactant hydrophobic tail, we succeeded in developing a non-fluorinated LSE surfactant (LSES) that can reduce water surface energy to 21.8 mJ/m² (i.e. down to 30% of pure water surface energy). This is comparable to a fluorinated LSES. The LSES was also found to spread water on superhydrophobic surfaces as fast as the trisiloxane-type surfactant, which has been the most effective superspreader for the last two decades.
 - ② Using our LSESs, we created the most efficient W/CO₂

nano-dispersion system ever reported, in which more than 85 molecules of water are dispersed per molecule. We also found that LSE silica nanoparticles stabilized viscous foams in scCO₂ even at conventional oil reservoir conditions (e.g. 100 °C, 100-300 bar and salt concentrations of 100k-230k ppm) for longer than three weeks.

- ③ We developed a graphene-philic LSES, which can disperse both a carbon nanomaterial (carbon nanotube or graphene) and a natural polymer (natural rubber or cellulose) in water. It succeeded in preparing composite films of carbon nanomaterial/natural rubber mixtures that are over 10 times more conductive than previously reported ones.
- ④ Thiophene monomers with trimethylsilyl groups were synthesized and electrodeposited on gold surfaces. This resulted in superhydrophobic films formed by polymer nanofibers which exhibited Petal and Lotus effects.

今後の展望 Future Prospects

今後は環境調和の面だけでなくコスト面からも実用的な LSESの開発、そしてグリーンケミストリー技術の開発に取り組

み、それら材料や技術の社会への実装を目指す。

In applying LSEMs to green chemistry technologies, we aspire not only to environmental friendliness but also to the low the cost of LSEMs.

主な研究資金(直接経費) Main Research Funding (Direct Costs)

- 1) JSPS多国籍国際研究協力事業 G8-2012/2012~2015年度/32,068,000円
 - 2) JSPS 科研費 26289345/2014~2017年度/12,200,000円
 - 3) JSPS 科研費 19H02504/2019~2020年度/8,800,000円
- 1) JSPS G8 Research Councils Initiative for Multilateral Research Funding G8-2012/FY2012-2015/32,068,000yen
 - 2) JSPS KAKENHI 26289345/FY2014-2017/12,200,000yen
 - 3) JSPS KAKENHI 19H02504/FY2019-2020/8,800,000yen

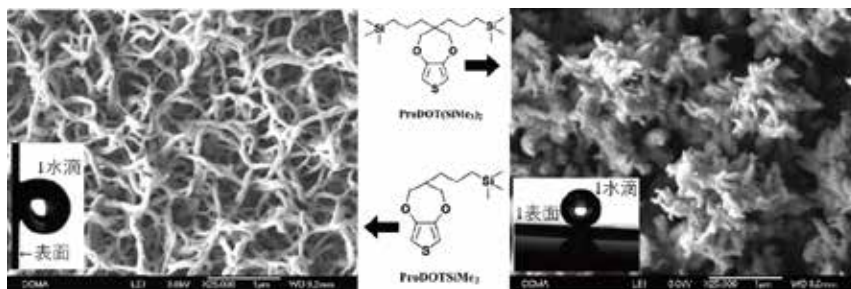


図1 非フッ素系LSEモノマー(中央)を利用して合成された撥水性ポリマーフィルム表面の走査型電子顕微鏡像(左) Petal効果を持つ表面、(右)Lotus効果を持つ表面。
Fig. 1 SEM images of polymer films exhibiting Petal effect (left) and Lotus effect (right) prepared by electrodeposition of thiophene monomers having trimethylsilyl groups on gold surfaces.

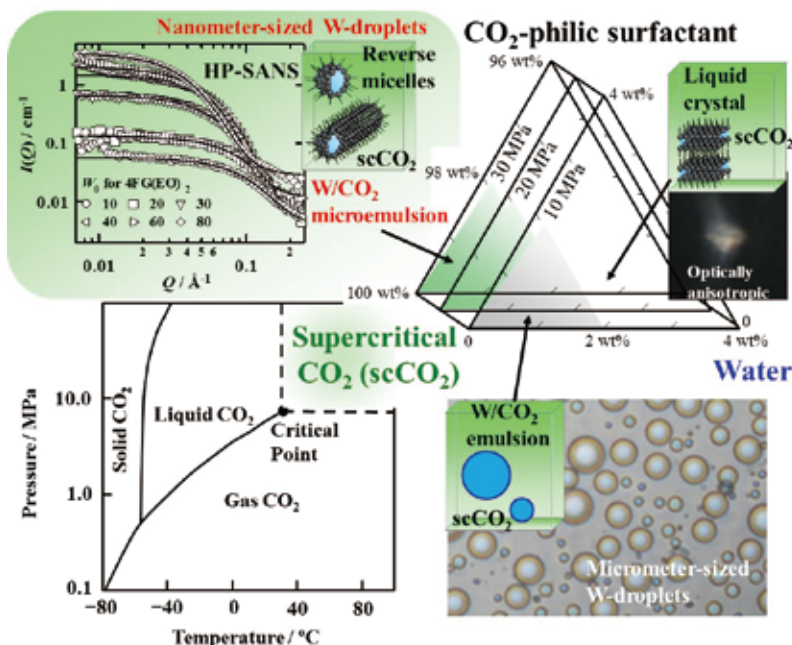


図2 CO₂の状態図(左下)と超臨界CO₂を溶媒とした水/界面活性剤混合物の三成分相図(右上)。(左上) W/CO₂ナノ分散系の存在を証明する小角中性子散乱データ、(右下)W/CO₂分散系の光学顕微鏡像。
Fig. 2 Phase diagrams of pure CO₂ (bottom left) and ternary mixtures of scCO₂, water and CO₂-philic LSES (top right). SANS data for W/CO₂ nanodispersions (Top left) and optical micrograph of a W/CO₂ dispersion (bottom right) are also displayed.