

氏 名	どあん ごっく ほあん DOAN NGOC HOAN
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 9 8 8 号
学 位 授 与 の 日 付	令和 3 年 3 月 25 日
学 位 授 与 の 要 件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 物質・材料化学専攻
学 位 論 文 題 目	Functional Fibrous Materials for Oil-Water Separation (機能性繊維を用いた油水分離膜)
審 査 委 員	(主査)准教授 木梨憲司 教授 山根秀樹 教授 櫻井伸一 准教授 坂井 瓦

論文内容の要旨

油水分離は、油流出事故や、生態系や人体に大きな被害を与える可能性のある産業排水の増加を防止する技術として注目されている。油流出事故や産業プロセスで発生する油水混合物は、汚染源によってその組成が大きく異なる。油水混合物には、遊離油、非混和性油水混合物、乳化油水混合物の 3 種類がある。このように状況によって異なる油水混合物があるため、適切な分離技術の選択が必要である。また、材料も無機や高分子材料など様々な選択があり、その中でも、マイクロ・ナノスケールの繊維材料は、製造と機能化が容易であり、柔軟性も高く、さらに高い分離性能も有していることから、産業排水をはじめとした様々な油汚染水の清浄化技術として期待が集まっている。

本論文は、5 章から構成され、各章の要旨は次のとおりである。

第 1 章では、濡れ性、油水分離技術、遠心紡糸法、電界紡糸法の原理、歴史のほか、本研究の対象である油水分離膜の種類と研究例について解説し、最後に本研究目的について解説している。

第 2 章では、疎水性高分子ポリスチレンの遠心紡糸多孔質繊維の作製法、条件の最適化、繊維形状評価、遊離油の除去原理および評価について解説している。

第 3 章では、再生ポリエチレンテレフタレートをベースとした電界紡糸ナノ繊維膜の作製法、条件の最適化、繊維形状評価、油と水の混合液の分離原理および評価について解説している。

第 4 章では、キトサンで機能化したポリカプロラクトンをベースとした電界紡糸生分解性ナノ繊維・ナノネットの作製法、条件の最適化、繊維形状評価、濡れ性制御原理および油水分離特性評価について解説している。

第 5 章では、第 2 章から第 4 章までの結論をまとめるとともに、本研究における今後の展望を述べ、本論文の結びとしている。

論文審査の結果の要旨

石油の探鉱・輸送・貯蔵・使用される過程で発生する油流出事故は、環境や生態系に与える影響は大きく深刻であることから、その注目度は環境保全の観点から多くの関心が高まっている。

液体油を濃縮して半固体や固体に変え、流出場所から容易に除去するための材料には、窒化ホウ素ナノシート、炭素繊維エアロゲル、セルロース系エアロゲル、改質メラミンスポンジなど、多くの種類の油吸着材が開発されている。有機系合成繊維は、分子構造の性質上親油性を有するものが多く、比較的低成本であり、大量生産が可能である。しかし、従来の有機系合成繊維の油吸着能力は低く、油吸着材として実用化するには改善が必要である。そこで、有機系合成繊維を多孔質化させ表面積と空隙率を高め、油吸着剤として利用する新しい試みを提案した。本論文では、ポリスチレンを遠心紡糸法により多孔質のマイクロ繊維を作製し、遊離油の除去について検討した。相分離プロセスに起因する多孔質ポリスチレン・マイクロ繊維は、混合溶媒を用いることで制御することができた。そして、その油吸着能は、市販品の約4倍、2012年～2019年までに報告されている関連研究と比べて約1/20～1/2倍の性能であったが、繊維の生産効率は約100倍であり遠心紡糸法によるマイクロ繊維の実用性の高さが示された。

油水分離技術は、一般家庭や工場などからの生活排水に含まれる油や、雨水排水に含まれる油を分離し新鮮な水資源確保の観点から非常に重要な技術である。現在、油性排水処理には状況に応じて分散剤、吸着、燃焼、スキマー、膜分離など様々な方法が用いられているが、これらの方法の中で分離膜が最も環境負荷が少なく低成本と言われている。近年、電界紡糸法を用いた油水分離膜は、その高い柔軟性と高い分離性能のために最も有力な技術と考えられている。これまでの電界紡糸法を用いた油水分離膜の報告例としてポリフッ化ビニリデン、ポリイミド、ポリウレタン、ポリ(ϵ -カプロラクトン)、ポリラクチド、およびポリスルホンアミド/ポリアクリロニトリルなどの様々な高分子材料を用いた電界紡糸分離膜が提案されている。しかし、これらの高分子材料は材料のコストが高く、材料の生産エネルギーから考えた場合、必ずしも環境に優しいとは言えない。資源の有効利用と環境保全を意識した油水分離膜の研究例として2018年～2019年に廃ポリスチレン繊維の溶液ブロー紡糸による油水分離膜や廃棄タバコの電界紡糸法による油水分離膜も報告されており、サステナブルな油水分離膜として新しいトレンドになっている。本論文では、電界紡糸法を用いて再生ポリエチレンテレフタレート(rPET)をベースとしたナノ繊維膜を作製し、油と水の混合物の分離を試みた。また、疎水性高分子ポリジメチルシロキサン(PDMS)で被覆したrPETナノ繊維膜に改質することで、水の浸入圧と防汚性が向上した。その結果、重油と水の混和性のない混合物に対して優れた濾過量と分離効率を示した。その濾過量は、2014年～2019年までに報告されている関連研究と比べて約5～15倍であり、分離効率は同等の性能を示した。この結果より、rPETをベースとした電界紡糸ナノ繊維膜が環境負荷の少ないサステナブルな油水分離膜として有用であることが示された。

油水混合物は通常、非混和性の混合物とエマルションに分類される。非混和性の油水混合物は容易に分離できるが、エマルションは界面活性剤によって安定化され20ミクロン以下のミセルであるため分離が困難である。これまで、スキミング、分散剤、吸着、燃焼、膜分離など、非混和性油水混合物と乳化油水混合物を分離するため様々な技術が開発されてきたが、とりわけ電界紡糸法で作製したナノ繊維膜を用いた分離膜は、柔軟性、分離性能の点で優れている。近年では、ナノ繊維膜を用いた分離膜を機能化し温度、pH、紫外線、イオン、電場、プリウェットなどの外部刺激で濡れ性を切り替えることができるオンデマンド油水分離膜が提案されており、状況に応じて油でも水でも分離が可能になると期待されている。これらの外部刺激の中でも特にプリウェットは、操作が簡単であるため、オンデマンド油水分離膜の実用化に向けて最も有望視されてい

る。本論文では、環境に配慮したオンデマンド油水分離膜の開発を目的として、ポリカプロラクトン(PCL)とキトサン(CS)をベースとした生分解性高分子を用いた電界紡糸ナノ纖維膜の開発を行った。作製した CS/PCL ナノ纖維膜は、空气中では超両親媒性を示し、水中では超撥水性または超撥油性を示すと共に、プリウェットによる親水性と疎水性の制御が可能であった。さらに、CS/PCL ナノ纖維膜は、混和性のない油水混合物やエマルションに対しても優れた濾過量と分離性能を示した。その濾過量は、2017 年～2020 年までに報告されている関連研究と比べて油水混合物において 2～10 倍の濾過量と同等の分離効率を示し、エマルションにおいては 1/3～10 倍の濾過量と同等の分離効率を示した。この結果より、本論文の CS/PCL ナノ纖維膜は最新の関連研究と比べて同等かそれ以上の性能を有していることに加えて生分解性の特徴を有しており、CS/PCL ナノ纖維膜の有用性が示された。

以上の申請者により実施された、遠心紡糸法および電界紡糸法を用いた新規油水分離膜の作製と応用に関する研究は、汎用プラスチック、再生プラスチックおよび生分解性プラスチックの応用展開に留まらず、世界の掲げる SDGs (Sustainable Development Goals : 持続可能な開発目標) にまで意識を及ぼした取り組みであり学術的、産業的、社会的に高く評価できる。

本学位論文の基礎となった学術論文 2 編は、査読制度の確立した学術雑誌に掲載されており、いずれも申請者が筆頭著者である。また、参考論文として学術雑誌に掲載済みの学術論文（査読あり・筆頭著者）1 編があり、本論文に関連した内容が記述されている。

[主論文]

1. Hoan Ngoc Doan, Dien Kim Nguyen, Phu Phong Vo, Kohei Hayashi, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, Dai Phu Huynh, “Facile and scalable fabrication of porous polystyrene fibers for oil removal by centrifugal spinning”, *ACS Omega* 4, 15992-16000 (2019). DOI: 10.1021/acsomega.9b02091.
2. Hoan Ngoc Doan, Phu Phong Vo, Kohei Hayashi, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, “Recycled PET as a PDMS-Functionalized Electrospun Fibrous Membrane for Oil-Water Separation” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 8, 103921(1-10) (2020). DOI: 10.1016/j.jece.2020.103921

[参考論文]

1. Hoan Ngoc Doan, Hayato Tsuchida, Takato Iwata, Kenji Kinashi, Wataru Sakai, Naoto Tsutsumi, Dai Phu Huynh, “Fabrication and photochromic properties of Forcespinning® fibers based on spirobifluorene-doped poly(methyl methacrylate)”, *RSC Advances*, 7, 33061 (2017). DOI: 10.1039/C7RA03794E.