

博士学位論文審査報告書




申請者氏名 すぎもと まさゆき
杉本 雅行

学位の種類 博士(工学)

論文題目 修飾セルロースナノファイバーの調製と環境調和型複合材料の開発
Study on development of modified cellulose nanofibers and environmentally friendly composite materials.

学籍番号 1768001

学歴 平成23年4月 京都大学大学院工学研究科合成・生物化学専攻修士課程入学
平成25年3月 同上修了
平成29年4月 滋賀県立大学大学院工学研究科博士後期課程先端工学専攻入学
令和2年 3月 同上修了見込

論文審査委員 (主査) 滋賀県立大学大学院工学研究科 教授 徳満勝久 印 
滋賀県立大学大学院工学研究科 教授 北村千寿 印 
滋賀県立大学大学院工学研究科 教授 柳澤淳一 印 

論文の内容の要旨

(論文審査の結果の要旨は概ね A4 版とし、2000 字程度)

2015年に国連で合意されたSDGs (Sustainable Development Goals)にも多くの環境的側面が取り上げられているように、今後も世界が持続的に発展していくためには温室効果ガスである二酸化炭素の排出を減らすことが肝要であり、そのための技術開発が望まれている。このような社会的背景の中、解決策の1つとしてバイオマスの利活用が進められており、特に近年では地球上最大のバイオマスであるセルロースをナノレベルにまで解繊したセルロースナノファイバー(CNF)を樹脂補強材として応用するための研究が盛んに行われている。

しかしながら、CNF は比表面積が大きく、繊維表面に多数のヒドロキシ基を有するため樹脂との親和性が低く、樹脂中に均一に分散させることが困難である。また、均一に分散できたとしても CNF 本来の補強効果を十分に発現させることは難しい。

本論文はカルド構造を有するフルオレン誘導体に着目し、これを CNF 表面に化学修飾することで、樹脂に対する優れた分散性と界面補強性を兼ね備えた CNF を開発し、低環境負荷な複合材料を創り上げることを目的として行った研究をまとめたものであり、全 6 章から成る。

第 1 章では本研究の背景と目的を明示し、人類が直面する地球環境問題並びにエネルギー問題に関して述べ、これを解決するために近年注目されているバイオマス由来の機能性材料である CNF の特徴と課題を整理した。その上で、カルド構造を有するフルオレン誘導体が、この CNF の課題である樹脂への分散性と界面補強性を同時に解決し得る理想的な化合物の 1 つであり得ることを論じた。

第 2 章では、第 1 章で論じた本研究の方向性に基づいて、CNF にカルド構造を有するフルオレン誘導体を修飾する合成プロセスの開発と、疎水性並びに溶媒分散性に関する評価を行った。合成プロセス開発の結果得られたフルオレン誘導体で修飾されたセルロースナノファイバー (FLCF) は、ゼータ電位測定から疎水化されていることを明確にし、乾燥状態でも凝集することなく広範な極性溶媒に対し再分散可能であることを明らかとした。更に密度汎関数強束縛法によるシミュレーション結果から、フルオレン誘導体は CNF 表面でフルオレン環が繊維表面に露出する形で安定化することを見出し、疎水化効果と安定構造との相関を推察した。

第 3 章では、第 2 章で得られた FLCF と、一般にバイオマスを原料として製造されるポリ乳酸からなる複合材料の調製を行い、FLCF の複合材料中での分散性とマトリクス樹脂の補強性についてレオロジー的、力学的、熱的な観点から評価した。その結果、FLCF は未修飾の CNF と比較して PLA 中に良好に分散すること及び、特にガラス転移温度以上の高温領域において優れた界面補強性を有することを明らかとした。この補強効果は動的粘弾性の結果より FLCF が PLA の分子運動を強く拘束することによって生じるものであることを推察した。また、類似構造でありフルオレン環を持たない分子である 2,2-ビス(4-グリシジルオキシフェニル)プロパンを修飾した CNF (BisA CNF) との複合材料と比較したところ、FLCF は BisA CNF よりも強い界面補強効果を有していることがわかり、フルオレン環の存在やカルド構造が肝要であることを示し、本論文のコンセプトを実証した。

第 4 章では、FLCF の樹脂補強材としての汎用性を評価するために、自動車

用途等の耐熱性が求められる箇所で使用され、近年バイオマス化が進んできて
いるポリアミド樹脂との複合化を行い、FLCF の分散性や界面補強性について
レオロジー的、力学的、熱的な観点から解析を行うことにより評価した。更に X
線 CT や FE-SEM 等を用いることで分散性や補強性の違いを視覚的に把握でき
る方法でも評価することにより、CNF と FLCF の差異について詳細な考察を行
った。その結果、FLCF は第 3 章で評価した PLA のみならず、PA にも良好に
分散し、未修飾の CNF と比較して強い界面補強効果を有することを明らかとし
た。更に FLCF は動的粘弾性測定ガラス転移温度における活性化エネルギー
の算出結果から、非晶部主鎖（エチレン鎖）のミクロブラウン運動を強く拘束
することを明らかとした。この結果はポリエチレン等に対しても FLCF が補強
性を有する可能性を示唆するものであり、PA を含めた FLCF の多様な樹脂への
汎用性を示すことができた。

第 5 章では第 3 章並びに第 4 章で明らかとした FLCF の高温域での樹脂のレ
オロジー特性の改質効果を PA の発泡成形に応用することを検討した。その結果、
FLCF と PA の発泡成形体は PA のみと比較して微細な気泡を形成すること並び
に力学的強度も向上させることを明らかとした。この現象は一軸伸長粘度測定
から、FLCF の添加量に依存して引張過程での粘度の上昇が生じることと相関
があることを推察した。

第 6 章では本研究で得られた知見を総括し、今後のセルロースナノファイバ
ーの研究開発の方向性や可能性について論じた。

論文の審査結果の要旨

(論文の審査結果の要旨は A4 版とし、1000 字程度)

本論文では、木質系材料より調製したセルロースナノファイバー (以下、CNF と略) の表面改質剤として疎水的付与効果が高く、嵩高い構造 (空間的広がり) を有する「カルド型フルオレン誘導体」に着目し、樹脂中での分散性と界面補強性を兼ね備えた「新規 CNF/樹脂複合材料の創成」を目的として行った研究についてまとめた。

- (1) 第一章では、本論文の背景と目的について記すと共に、CNF の表面改質を行う化合物として先行研究の結果を元に、分子構造内に多数の芳香環を有する「カルド型フルオレン誘導体」が、より効果的な疎水的付与効果を発現させ得ることが期待されることについて論じた。
- (2) 第二章では、CNF 表面にフルオレン誘導体を付加する合成プロセスの研究、並びに疎水性付与効果と各種溶媒に対する分散性に関する評価結果について記した。また、分子動力学計算結果より“フルオレン環が CNF 表面から外部に露出する”分子形態で安定化し、CNF に対する効果的な疎水性付与効果が発現した科学的根拠についても論じた。
- (3) 第三章では、フルオレン誘導付加 CNF (以下、FLCF) をポリ乳酸(PLA) と複合化した「全生分解性複合材料」の物性評価結果について記した。TEM 観察結果より、FLCF は PLA 中で微分散した状態であり、さらに FLCF/PLA 複合材料の貯蔵弾性率が、ガラス転移温度以上の高温域においても高い値を維持しており、優れた界面補強性を有することが明らかとなった。
- (4) 第四章では、ポリアミド(PA)樹脂との複合化を行い、FLCF の分散性や界面補強性について分散性、機械的・熱的特性等より評価した。その結果、水素結合力の強いアミド結合を有する樹脂中においても、優れた界面補強効果を発現することを明らかにした。
- (5) 第五章では、FLCF 添加 PA の発泡成形に応用する可能性について検討し、従来の樹脂複合材料の軽量化に資するものである可能性を示唆した。
- (6) 第六章では、本研究で得られた知見を総括し、今後の CNF の研究開発の方向性や可能性についても記した。

本論文に示された成果は、フルオレン誘導体による CNF の表面改質技術、並びに新たな CNF/樹脂複合材料の調製技術という工業的視点のみならず、CNF 表面での疎水性付与効果の発現メカニズムの解明、さらには FLCF による複合材料中での分子運動性の抑制効果発現という学術的視点、および樹脂複合材料の軽量化に資する発泡成形体の調製といった実用的な工業的製法の開発という工学的視点からも重要である。そして、以上の研究業績は、工学研究科における課

程修了による博士の学位授与に関する内規の運用方針に定める基準に関する要件を満たしている。

以上に基づいて、本論文は博士（工学）の学位論文として価値があるものと認める。また、令和元年12月23日の公聴会に引き続き実施した最終試験の結果、合格と判定した。

