

氏名	さかもと ひろき <b>阪本 浩規</b>
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第794号
学位授与の日付	平成28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 先端ファイブ科学専攻
学位論文題目	<b>バイオマス材料とナノ材料を用いた高環境性・高機能性樹脂複合材料の開発</b>
審査委員	(主査)教授 西村寛之 教授 濱田泰以 准教授 奥林里子 大阪ガス株式会社執行役員 有機材料部門長 川崎真一

### 論文内容の要旨

近年、化石資源の使用削減、エネルギー消費削減、二酸化炭素排出削減の観点から、資源の有効活用、特にバイオマス資源の活用の必要性が高まっている。一方で、未利用資源が多いにも関わらず、経済的要因、技術的な要因によりバイオマス資源の活用が十分になされていない。これらを踏まえて、本研究では大規模製造システムが確立されているポリ乳酸、収集と製造方法が確立され高い特性が期待できるセルロース、および製糖工場で発生し排出源が集中しているバガス等をベースとして、バイオマス材料比率の高い複合樹脂の創出を試み、バイオマス材料の有する弱点を補い、付加価値を増大すべく、ナノ材料により、物性の改善を試み、その結果の解析により今後の材料設計の指針の策定、および汎用的技術の提唱に繋がることを目指した。

第1章では、バイオマス資源およびバイオマス材料の現状とそれらの特徴、課題について述べた。

第2章では、ポリ乳酸(PLA)とバガス繊維の複合材料について開発を行った。ポリ乳酸とバガス繊維の複合にあたってポリ乳酸の改質やバガス繊維の表面処理を行って引張強度、衝撃強度、耐熱性等の物性評価を行うとともに、走査型電子顕微鏡(SEM)観察、熱分析、フーリエ変換型赤外分光分析(FT-IR)などを用いて物性の向上メカニズムの検証を行った。その結果、ポリ乳酸とバガス繊維を複数の官能基を有する添加剤で化学的に結合することが物性向上に有効であること、およびバガス繊維が結晶化速度を増す効果、エポキシ樹脂が結晶化温度を低くする効果を有し、それらを併用した場合、その2つの効果がより促進され、耐熱性、衝撃強度がさらに向上するという汎用性がある重要な知見が得られた。

第3章では、PLAとセルロースの複合材料について機械的特性と熱特性を測定し、添加剤の構造と添加効果の相関について調べた。3種のセルロースと4種の異なる特性を有する添加剤を用いて複合材料を作製し、引張強度、衝撃強度等の機械的特性、示差走査熱量測定(DSC)を用いた熱特性を測定した。その結果、添加剤の化学的性質とセルロースの特性の組み合わせが複合樹脂の機械的特性に影響することがわかった。特に添加剤の架橋効果の大きさが物性に大きく影響した。また、熱特性の分析により添加剤の特性(反応性、可塑性、相溶性)

と PLA, セルロースへの相互作用の相関が明らかになった。

第4章では、PLA とセルロースナノファイバー (CNF) の複合材料について、一般的にトレードオフとなることが多い曲げ強度、弾性率、衝撃強度、耐熱性の同時向上を図った。ポリ乳酸に再分散しやすい状態で乾燥させた CNF を加え、反応性添加剤、非反応性添加剤を加えた場合の物性について比較し、その物性発現機構について SEM 観察、DSC を用いて考察を行った。その結果、非反応性の添加剤を用いた場合、耐熱性、衝撃強度、曲げ強度等の両立が困難であったが、多官能の反応性添加剤を用いることによってそれらの物性を両立させることが可能になり、第2章、第3章で提唱した多官能の反応性添加剤により、樹脂、フィラーも含めた架橋系を形成し、物性を向上させるというコンセプトがセルロースナノファイバーについても検証できた。

第5章では、PLA を変性した生分解性インフレーションフィルムについて、チタニアナノ粒子によって分解速度の制御を試みた。粒径・分散性の異なるチタニアナノ粒子を加えて射出成形試験片を作製し、引張試験、衝撃試験を行うとともに、インフレーションフィルムを作製し、分解加速試験と分子量測定を行い、機械的特性と分解特性の両面から評価と考察を行った。その結果、分散性の悪いチタニアを高濃度で配合した場合を除いて、機械特性への影響は少ないことがわかった。光分解特性に関しては、チタニアの添加によりフィルムの分解を大幅に促進できることがわかり、添加量や比表面積よりフィルムの透明性が最も分解速度に影響することが分かった。

第6章では、ポリプロピレン (PP) とセルロースの複合樹脂を作製し、引張特性とアイゾット衝撃強度の比較を行い、セルロース/添加剤比率、添加剤の構造と特性による物性の発現の差異を評価するとともに、SEM 観察により分散性の違いの検証を行った。その結果、引張強度に関しては PP と親和性が高く、過剰な可塑性を有しない添加剤が有効であった。アイゾット衝撃強度に関しては、引張強度とは逆に可塑性・柔軟性を有する添加材を用いた場合に、添加剤なしの場合と比較して改善した。

本研究の成果により、多官能基を有する添加剤等を用い、フィラーと樹脂を架橋・相溶化し、一体化させるという基本的なコンセプトを示すことができた。これにより単なる可塑剤の添加や表面修飾では難しい、複数の特性を両立させて向上させることが可能であることを実証した。また、その機構について分析・考察することにより、今後の配合最適化や、本技術の他材料への適用時に有用となる知見を得ることができた。

## 論文審査の結果の要旨

本論文では、バイオマス樹脂、バイオマスフィラーを用いた複合材料について、多官能基を有する添加剤等を用い、フィラーと樹脂を架橋・相溶化し、一体化させるという基本的なコンセプトを示し、単なる可塑剤の添加や表面修飾では難しい、複数の特性を両立させて向上させることを実証した。この時、フィラーの特性に合わせた構造の添加剤を用いることにより、物性の制御とさらなる向上が可能であること示した。また、酸化チタンナノ粒子をバイオマス樹脂に分散させることにより、機械的特性を向上させながら分解速度を制御可能であることを示した。これらの複合材料の物性が発現する機構について分析・考察することにより、今後の配合最適化や、本技術の他材料への適用時に有用となる知見と指針を示した。本研究の成果は、未利用バイオマス材

料の活用, バイオマス系複合材料の物性向上と付加価値の向上に寄与するものであり, 工業的に大変意義があり, 学術的な観点からも評価できる. 本論文の内容は次の 5 報に報告されており, 全 5 報が申請者を筆頭著者とするものである.

1. 阪本浩規, 今村信幸, 西野雄大, 川崎真一, 山田和志, 西村寛之, “バガス繊維複合化ポリ乳酸の機械的特性と熱特性”, 成形加工, Vol.28, No.3, pp.119-125(2016).
2. Hiroki Sakamoto, Yoshiki Hashimoto, Kazushi Yamada, Hiroyuki Nishimura, Yoshikazu Kondo, “MECHANICAL PROPERTIES AND EFFECTS OF ADDITIVES OF CELLULOSE-PLA COMPOSITE”, SPE ANTEC™ Indianapolis 2016 (submitted).
3. 阪本浩規, 山田和志, 西村寛之, “セルロースナノファイバーとポリ乳酸の複合材料と特性”, マテリアルライフ学会誌, Vol.28, No.1, pp.12-21(2016).
4. Hiroki Sakamoto, Takahiro Nishino, Kazushi Yamada, Hiroyuki Nishimura, “Decomposition rate control of PLA-based blown film with a long shelf life by titanium dioxide nanoparticles”, Materiaru Raifu Gakkaishi (Journal of Materials Life Society), Vol.27 Symposia, pp.59-64 (Jul. 2015).
5. Hiroki Sakamoto, Yoshiki Hashimoto, Kazushi Yamada, Hiroyuki Nishimura, Yoshikazu Kondo, “EVALUATION OF MECHANICAL PROPERTIES OF CELLULOSE COMPOSITE”, SPE ANTEC™ Orlando 2015, pp.229-233 (2015).

以上の結果より, 本論文の内容は十分な新規性と独創性, さらに工業的な意義があり, 博士論文として優秀であると審査員全員が認めた.