

(続紙 1)

京都大学	博士（農学）	氏名	鈴木 勝人
論文題目	Study on the continuous production process of microfibrillated cellulose composites (ミクロフィブリル化セルロース複合材料の連続製造プロセスに関する研究)		
(論文内容の要旨)			
木材の細胞壁を構築するセルロースミクロフィブリルは優れた機械物性を持ち、地球上で最も豊富に存在する再生可能な有機高分子である。近年、このセルロースミクロフィブリルをナノセルロース(NC)として木材より取り出し、各種材料に応用する研究が活発化している。その中でも樹脂補強繊維としての応用は産業界からの期待が大きく、市場も大きい。しかしながらNCは高い比表面積を持つ上、親水性であるため、疎水性の樹脂と複合するためにはNCと樹脂との相溶性を改善する必要がある。また、これまでラボスケールでの複合化は検討されてきたが、スケールアップ可能な連続プロセスに関しての報告は無い。本論文は自動車部材等、構造材料で広く利用されているポリプロピレン(PP)とNCの連続複合プロセスの開発と複合材の機械物性向上に不可欠である相溶化剤の検討を行なったものである。更に得られた複合材料について、樹脂中でのNCの分散状態、樹脂とNCの相互作用を解析している。6章から構成されており、その内容は以下の通りである。 第1章では、木材中のセルロースミクロフィブリルの形態及び、物性の概要に始まり、近年の木材からのNC製造方法と形態、及びNCと樹脂の複合材料の製造方法と複合材料の物性について整理している。さらに既往の研究ではナノセルロースと工業的に重要な疎水性の熱可塑性樹脂とのラージスケールでの製造が可能な連続製造プロセスについての検討が不十分であり、十分な補強効果が得られていない事を示している。 第2章では、効率的なミクロフィブリル化セルロース(MFC)強化PPの連続製造プロセスの開発について試みている。複合材料の原料としてネバードライのクラフトパルプと粉末PP、相溶化剤としてマレイン酸変性PP(MAPP)を用い、これらの混合物を二軸押出機中で水分を含んだ状態での混練、続いて、脱水を行いながらの熔融混練を連続的行なう事でパルプがMFC化され、かつ複合材中でMFCが分散した状態で得られることを明らかにしている。 第3章では第二章で記載した新規連続製造プロセスを用いて相溶化剤としてMAPPとカチオンポリマー(CPPA)を併用した複合材の物性向上効果について検討を行なっている。MFC補強PPの引張弾性率、引張強度、耐熱性はCPPAを併用する事により更に向上した。これはMAPPのマレイン酸とCPPAが強い化学結合を形成し、更にCPPAがMFCと結合を形成する事でMFCとPPの界面を補強したためと考えられる。母材PPの引張弾性率が2.7GPa、引張強度44.2MPa、熱変形温度69℃(1.8MPa)であるのに対し、繊維配合率40wt%で引張弾性率6.0GPa、引張強度79.7MPa、熱変形温度117℃にまで上昇した。 第4章では、新規連続製造プロセスと、2種の相溶化剤(MAPP/CPPA)併用の効果について高密度ポリエチレン(HDPE)で検討している。また、MFCと樹脂の相互作用を調べるために、複合材料の熔融状態でのレオロジー特性を解析している。MFCによる補強効果はPP複合材よりもHDPE複合材の方が高く、繊維配合率20wt%で比較すると、引張弾性率はHDPE複合材の方が22%高く、線熱膨張係数はMFC補強PPが母材PPの2分の1まで低下したのに対し、MFC補強HDPEでは母材HDPEの4分の1にまで低下した。また複合材での熔融状態での貯蔵弾性率はMAPP、CPPA両方添加した複合材は相溶化剤無しの複合材の3倍にまで上昇していることから、MFC／樹脂間に強い相互作用がある			

事を明らかにしている。それはDSC分析からも支持されている。

第5章では新規連続製造プロセスの優位性について、直接混練法との比較を行なった。直接混練法はあらかじめビーズミルによりパルプをMFC化した後、二軸押出機でPP、相溶化剤と熔融混練をして複合材を作製する方法である。新規製造プロセスにより製造したMFC強化PP（T-MFC複合材）と強度特性を比較した所、新規製造プロセスにより作製した複合材の方が直接混練法により作製した複合材（B-MFC複合材）よりも引張弾性率は30%、強度は40%高い結果であった。X線断層撮影により複合材の内部観察を行った結果、B-MFC複合材の繊維はT-MFC複合材の繊維よりも凝集していた。以上の結果から解繊と樹脂中への分散を同時に進める本連続プロセスの優位性が明らかとなった。

第6章は本論文の総括と各章についてまとめている。

注) 論文内容の要旨と論文審査の結果の要旨は1頁を38字×36行で作成し、合わせて、3,000字を標準とすること。

論文内容の要旨を英語で記入する場合は、400～1,100 wordsで作成し
審査結果の要旨は日本語500～2,000字程度で作成すること。

(論文審査の結果の要旨)

大気中の二酸化炭素を吸収固定した植物繊維をナノレベルまで解繊して得られるナノセルロースは、高比表面積、軽量、高強度、低線熱膨張など優れた特性を有しており、持続型資源に基づく大型産業資材として大いに期待されている。とりわけ樹脂の補強用繊維としての利用に向けた関心は高く、関連の研究が活発に行われている。しかしながら、産業レベルでの生産を前提とした製造プロセスに関する研究はほとんど行われていない。本論文では自動車や家電の構造部材に広く使用されているポリプロピレン(PP)とマイクロフィブリル化セルロース(ナノセルロースの一種)の複合材料の効率的な製造方法について検討したものである。繊維補強熱可塑性樹脂の製造は二軸押出機により繊維と樹脂の複合化を行なうのが工業的には一般的であるが、それをナノセルロースに適用する場合には、その水分散液から水分を除去する必要がある、また、疎水性の樹脂と混合分散する際に親水性の繊維が凝集してしまうという課題があった。本論文ではこれら課題を解決するため、二軸押出機により解繊と樹脂への混合分散を同時に行うプロセスを開発した。得られた主要な成果は以下の通りである。

1. 原料の選定(リファイナー処理ネバードライクラフトパルプ、粉末樹脂)と混合解繊/溶融混練プロセスにより、マイクロフィブリル化セルロースが分散した状態の複合材料を作製できることを示した。この新規プロセスは従来のプロセスと比較して効率が良く、ラージスケールでの応用が可能である。

2. マイクロフィブリル化セルロースと汎用樹脂であるPP, PEとの高強度複合材を作製する上で相溶化剤としてMAPP/CPPA(カチオンポリマー)の併用が有効であることを明らかにした。これにより弾性率、強度に加え、熱変形温度も大きく向上した。また、複合材の溶融状態での粘弾性特性およびDSC解析からMAPP/CPPAが化学結合する事でMFC/樹脂間の相互作用が上昇する事を確かめている。

3. 本研究で開発した新規製造プロセスの優位性を確認するため、複合化前にナノ解繊したナノセルロースを混練複合化するプロセス(直接混練法)と比較した。引張弾性率、強度も新規製造プロセスで作製された複合材が直接混練法による複合材よりもより高い結果であった。X線断層撮影による両複合材の内部観察から、直接混練法による複合材では新規連続プロセスによる複合材よりも、繊維は凝集しており、今回開発した製造プロセスはナノセルロース複合材料製造プロセスとして製造効率ならびに得られる複合材料の物性の点で優れている事を示している。

以上のように、本論文は、ナノセルロース補強熱可塑性樹脂材料について産業的に応用可能な連続製造プロセスを開発したものであり、木質バイオマス資源の先進的利用に向けた技術を提案するもので、木質材料学、セルロース科学、生物機能材料学の発展に寄与するところが大きい。

よって、本論文は博士(農学)の学位論文として価値あるものと認める。

なお、平成29年2月15日、論文並びにそれに関連した分野にわたり試問した結果、博士(農学)の学位を授与される学力が十分あるものと認めた。

また、本論文は、京都大学学位規程第14条第2項に該当するものと判断し、公表に際しては、当該論文の全文に代えてその内容を要約したものとすることを認める。

注) 論文内容の要旨、審査の結果の要旨及び学位論文は、本学学術情報リポジトリに掲載し、公表とする。

ただし、特許申請、雑誌掲載等の関係により、要旨を学位授与後即日公表することに支障がある場合は、以下に公表可能とする日付を記入すること。

要旨公開可能日： 年 月 日以降 (学位授与日から3ヶ月以内)