

Material design for impact-resistant nanocomposite plastics by embedding “plant cell wall”-like frameworks of amphiphilic cellulose nanofibrils

鴨川, 正人

<https://hdl.handle.net/2324/7182539>

出版情報 : Kyushu University, 2023, 博士（農学）, 課程博士
バージョン :
権利関係 :



氏 名 : 鴨川 正人

論文題名 : Material design for impact-resistant nanocomposite plastics by embedding “plant cell wall”-like frameworks of amphiphilic cellulose nanofibrils

(両親媒性セルロースナノファイバーを用いる植物細胞壁様骨格を内包する
高耐衝撃性ナノコンポジットプラスチックの材料設計)

区 分 : 甲

論 文 内 容 の 要 旨

樹木の主成分であるセルロースは、ナノファイバーを最小構造単位とした階層構造を有する細胞壁を構築する。さらに細胞壁骨格の連結が樹木の力学的強度を補填する。この細胞壁からトップダウン的の微細化で得られるセルロースナノファイバー(CNF)は、広範囲に複合材料の補強剤としての利用が期待されている。しかし、CNF は高生産コストに加え、表面は一般に極めて親水的であり、疎水性樹脂中では凝集してしまうため、ポリプロピレン(PP)などの疎水性汎用プラスチックとはそのまま複合化しても材料物性向上が期待できない。これを改善するため、CNF 表面の化学修飾による疎水化や分散剤の添加等による相容性向上が検討されてきたが、複合化による引張強度の向上は達成できても、耐衝撃性の低下を抑制することは困難であった。このような材料研究における大きな障壁を超えるためには、新たな材料設計コンセプトが必要となる。

水中カウンターコリジョン(ACC)法によって得られる両親媒性を示す CNF(= ACC-CNF)は、他の製法で得られる CNF に比べ疎水性が高く、そのため ACC-CNF は疎水性の汎用プラスチック微粒子に容易に吸着・被覆する。本論文では、この ACC-CNF の樹脂表面への吸着特性に着目し、CNF 被覆された汎用プラスチック微粒子を出発物として用いて、CNF による植物細胞壁様の連結した 3 次元ハニカム骨格を内包する高耐衝撃性ナノコンポジットプラスチックの新規材料設計法を提案する。

第一章では、種々の原料由来の ACC-CNF の中で最も樹脂への吸着力の高い竹漂白パルプ(BBKP)由来 ACC-CNF を用い、その CNF で被覆された PP 微粒子を射出成形に供してコンポジットプラスチックを創製した。この複合材料には巨視的な CNF 凝集は観察されず、PP 重量比 0.03%程度の極微量 CNF 含有量にもかかわらず耐衝撃性の向上が達成された。材料内部には ACC-CNF による植物細胞壁様の連結した約 200 μ m 径の 3 次元ハニカム骨格が形成されており、それが衝撃エネルギー伝播経路として機能すること (=パーコレーション効果) が明らかになった。また、足場となる ACC-CNF の PP の結晶構造転移への影響も示唆された。

第二章では、この細胞壁様 3 次元ハニカム骨格の形成メカニズムを検討した。材料内部での骨格形成には、ACC-CNF 被覆 PP 微粒子の静置加熱処理だけで、連結した ACC-CNF を芯とする ACC-CNF/PP 複合 3 次元ハニカム骨格構造が自発的に形成されることが明らかになった。この骨格には PP 結晶多形の一つである α 晶が含まれていた。また、その結晶化度および含有比率は骨格中の ACC-CNF の原料の種類に依存することも示唆された。

第三章では、この植物細胞壁様骨格を内包する ACC-CNF コンポジットの引張特性について検討した。現在、CNF コンポジット材料では、CNF 添加による引張強度が向上すると耐衝撃性低下が

伴うというトレードオフの関係が課題となっている。本手法で得られる ACC-CNF/PP コンポジットを PP 単体の試験片と比較すると、BBKP 由来 ACC-CNF を含むコンポジットでは伸びが損なわれずに剛性が向上しており、トレードオフの関係が克服されることが示された。また、微結晶セルロース由来 ACC-CNF では弾性率、並びにバクテリアナノセルロース由来 ACC-CNF では破断伸びがそれぞれ向上しており、複合材料の特性にも原料によって樹脂への表面吸着特性の異なる ACC-CNF の影響が示された。

以上のように、ACC-CNF 被覆した PP 粒子を出発物とした射出成形プロセスにより、成形材料内部に植物細胞壁様の連結した 3 次元ハニカム骨格構造が導入され、高耐衝撃性を示す ACC-CNF/PP コンポジットプラスチックが創製された。また、このコンポジットは高耐衝撃性と共に引張強度の向上も認められた。しかも被覆 CNF 量は、0.03%程度という極微量の CNF 含有量であるため、高生産コスト CNF 使用の生産コストへの影響の懸念も少ないという実用化へのメリットもある。

これらの成果は、これまで CNF と汎用プラスチックとの引張強度の向上を目的とするナノコンポジットで問題点と指摘されてきた引張強度と耐衝撃性のトレードオフ関係の改善法を揭示するものである。すなわち、複合材料の性能向上には補強剤の均一分散が必要という考えがこれまで前提となっていたが、本研究で提案した内部に連結したハニカム骨格を導入することで、極微量の CNF 含有でもパーコレーション効果が発現されて衝撃エネルギー伝播と発散を促すというコンセプトは、CNF を用いる耐衝撃性を示す複合材料設計に新たな進展を与えるものと期待される。