

# 論文審査報告書

氏 名	おざき ふみひこ 尾 崎 郁 彦
学 位 の 種 類	博士 (工学)
学 位 記 番 号	博総第2号
学 位 授 与 日	令和6年3月16日
論 文 題 目	セルロースナノファイバーを少量含有した 熱可塑性樹脂複合材料の力学特性に関する研究
論文審査委員	(主査) 富山県立大学 教 授 真 田 和 昭 教 授 堀 川 教 世 教 授 中 川 慎 二 静岡大学 教 授 棚 橋 満 教 授 島 村 佳 伸

## 内 容 の 要 旨

高強度、高剛性、低線膨張係数等の優れた特性を有した再生可能資源であるセルロースナノファイバー (cellulose nanofiber, CNF) は、ガラス繊維 (glass fiber, GF) 等の複合材料の強化材の代替材料として注目されているが、同等の力学特性向上効果は発現していないのが現状である。また、これまでに報告されている研究の CNF 含有熱可塑性樹脂複合材料では、CNF 重量分率が数 wt% から数十 wt% の場合を検討されており、CNF の繊維径と繊維長を考慮すると、複数の CNF が凝集した領域と 1 本の CNF が孤立分散した領域から構成される不均質な微視構造を有していると考えられる。そこで、CNF 重量分率が 1wt% 以下の CNF 少量含有熱可塑性樹脂複合材料を提案し、力学特性を評価してきた。その結果、延性向上効果を示すことを明らかにしたが、優れた延性と強度の両立には至っていないのが現状である。

そこで、本論文は、CNF 少量含有熱可塑性樹脂複合材料の力学特性に関する研究の成果を纏めたもので、実験と解析の両面から詳細に検討して、力学特性の発現メカニズム解明を図るとともに、優れた延性と強度の両立する微視構造の提案を目的としており、全 6 章から構成されている。

第 1 章では、軽量で優れた強度、剛性、低線膨張係数を有する CNF を取り上げ、製造方法や熱可塑性樹脂への複合化に関する課題を示した。また、CNF 含有熱可塑性樹脂複合材料に関する研究動向を調査し、解決すべき課題を示して、本論文の目的を明らかにした。

第 2 章では、フィラーハイブリッドによる力学特性の改善を目指して、CNF とタルク (talc, TC) を組み合わせた CNF 少量含有 TC/ポリプロピレン (polypropylene, PP) 樹脂複合材料を作製し、引張試験を行って、応力-ひずみ曲線を得るとともに、降伏応力、破断ひずみを評価した。また、デジタルマイクロスコープを用いた球晶観察と走査型電子顕微鏡 (scanning electron microscope, SEM) を

用いた破断面観察に加え、代表体積要素モデルを用いた球晶の臨界粒径評価を行い、CNF の少量含有による複合材料の微視構造と変形挙動の関係を検討することで、CNF の少量含有による延性の向上効果と TC による強度、剛性の向上効果がバランスよく発現する微視構造を検討した。

繊維径約 20nm、繊維長 10 $\mu$ m 以上の粉末状 CNF、平板長さと板厚の異なる 3 種類の TC、無水マレイン酸変性 PP (maleic-anhydride modified polypropylene, MAPP) 樹脂を用いて、熔融混練で複合材料を作製した。また、TC は、平板長さ 14.7 $\mu$ m、板厚 1.3 $\mu$ m のものを TC1、平板長さ 4.8 $\mu$ m、板厚 0.47 $\mu$ m のものを TC2、平板長さ 5.2 $\mu$ m、板厚 0.24 $\mu$ m のものを TC3 とした。

応力-ひずみ線図の結果より、TC1 および TC2 を用いた TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料は、TC1 および TC2 を用いた TC/PP 樹脂複合材料と比べて破断ひずみが減少する傾向を示し、TC の平板長さと板厚の変化により減少傾向に相違が認められた。TC3 を用いた TC/CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料は、いずれの CNF 重量分率においても降伏後の応力低下を示した後、TC3 を用いた TC/PP 樹脂複合材料よりも高い応力値を示しながら塑性変形し、CNF 重量分率 0.5wt% では、TC3 を用いた TC/PP 樹脂複合材料よりも大きな破断ひずみを示した。従って、CNF を少量含有すると、TC の平板長さと板厚の変化により、降伏で応力低下した後から破断に至るまでの塑性変形挙動に大きな違いが発現した。これらの結果より、体積が最も小さく、アスペクト比が最も大きい TC3 を 10wt%、CNF を 0.5wt% 含有した MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみが、TC3 を 10wt% 含有した複合材料に比べて増大し、CNF の延性向上効果が発現した。また、複合材料の球晶観察と破断面観察、RVE モデルを用いた球晶の臨界粒径評価を行った結果、TC 体積の減少に伴い球晶が小さくなり、TC と CNF の含有で、さらに球晶が微細化した。従って、球晶の微細化により塑性変形しやすくさせる効果が強く現れ、延性向上効果が発現したことが明らかとなった。

第 3 章では、CNF とポリアミド 6 (polyamide 6, PA6) 樹脂の相溶性が良好であることを利用し、CNF を用いた PP 樹脂中の PA6 樹脂の共連続構造の形成を目的として、PA6/PP ブレンド樹脂に CNF を少量含有した CNF/PA6/PP 樹脂複合材料を熔融混練で作製して、引張試験、曲げ試験、シャルピー衝撃試験、熱変形温度測定を行った。CNF は、粉末状であり、繊維径約 20nm、繊維長 10 $\mu$ m 以上である。また、透過型電子顕微鏡 (transmission electron microscope, TEM) を用いて PA6/PP ブレンド樹脂中の PA6 樹脂相の構造を観察し、力学特性、耐熱性と PA6 樹脂相の構造との関連性について考察を加えた。

TEM による微視構造観察結果より、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の PP 樹脂中に存在する PA6 樹脂相は、数  $\mu$ m 程度の楕円形であったが、CNF を 1wt% 含有した場合、複合材料の PA6 樹脂相が 500nm 程度となり、微細化することが観察された。しかし、CNF を用いた PP 樹脂中の PA6 樹脂の共連続構造の形成は認められなかった。

1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料のヤング率は、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂に比べて、PA6 樹脂重量分率 20wt% までの範囲で増大したが、曲げ強度、曲げ弾性率は減少した。1wt%CNF 含有した複合材料のヤング率は、CNF のヤング率の影響を強く受けるため、CNF の複合化に伴い向上したと考えられる。これに対し、1wt%CNF 含有した複合材料の 3 点曲げ試験で得られる曲げ弾性率は、引張側での弾性率と圧縮側での弾性率が関係していると考えられる。引張側では CNF のヤング率が直接的に反映されるが、圧縮側では、CNF の座屈変形が大きな影響を与え、オイラーの式より考察すると、アスペクト比の大きな CNF は、容易に座屈変形が生じると考えられるため、複合材料全体としての曲げ弾性率が減少したと考えられる。

PA6 樹脂重量分率 5~20wt%の範囲では、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の衝撃強度は低下したが、CNF を 1wt%含有した複合材料の衝撃強度は、ほぼ一定値を示した。これは、CNF と PA6 樹脂、PP 樹脂間の良好な界面形成と CNF の存在が衝撃強度低下を抑制したと考えられる。

1wt%CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の熱変形温度は、PA6/MAPP/PP ブレンド樹脂の場合に比べて、増大し、PA6 樹脂重量分率の増大に伴い増大傾向が著しくなった。これは、CNF の複合化により微細化された PA6 樹脂相が多くなり、ネットワークが形成されたため、PA6 樹脂の特性である耐熱性を発現しやすくなったと考えられる。

第 4 章では、TC/PA6/PP 樹脂複合材料に、1wt%以下の CNF を複合化した TC/CNF/PA6/PP 樹脂複合材料を溶融混練で作製し、引張試験を行って、引張特性を評価し、TC の存在下での CNF の少量含有による延性増大効果とフィラーおよびポリマーの組み合わせによる力学特性の改善効果を検証した。CNF は、粉末状であり、繊維径約 20nm、繊維長 10 $\mu$ m 以上であり、TC は、平板長さ 5.2 $\mu$ m、板厚 0.24 $\mu$ m の TC3 である。TC3 を 10wt%、CNF を 0.5wt%含有した PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料の破断ひずみは、TC3 を 10wt%含有した複合材料に比べて増大した。これより、TC/CNF/PA6/MAPP/PP 樹脂複合材料においても CNF 少量含有による延性の向上が認められた。

第 5 章では、CNF の少量含有による延性の向上効果を詳細に検討するため、1wt%以下の CNF を PP 樹脂に複合化した CNF/PP 樹脂複合材料を溶融混練で作製し、片側切欠き引張 (single-edge notched tensile, SENT) 試験片を用いた破壊試験を行って、複合材料の破壊特性に及ぼす CNF の少量含有による延性増大効果の影響を検討した。CNF は、繊維径と繊維長が異なる 3 種類のものを用いており、繊維径 10~50nm、繊維長 10 $\mu$ m 以上のものを CNF-W-L、繊維径 18~36nm、繊維長 10 $\mu$ m 以上のものを CNF-N-L、繊維径 12~20nm、繊維長 1 $\mu$ m のものを CNF-N-S とした。

CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の荷重-変位曲線の結果より、CNF-W-L を用いた場合、CNF 未含有の場合と比べると、CNF 重量分率の増大に伴い、荷重の減少傾向が大きくなった。一方、CNF-N-L、CNF-N-S の用いた場合、CNF 重量分率 0.5、1wt%では降伏後の荷重低下を示した後、荷重の減少傾向が緩やかになり、破断に至った。そして、CNF-N-L を用いた場合、降伏後の荷重は、CNF 未含有と同程度の傾きでほぼ一定に減少し、特に 0.5wt%CNF の場合、CNF 未含有に比べて破断時の変位が増大した。

CNF/MAPP/PP 樹脂複合材料の最大荷重時の J 積分値は、いずれの CNF を用いても、CNF 未含有の場合と比べて、ほとんど変わらなかった。これにより破壊特性に及ぼす CNF の少量含有による延性増大効果が発現しなかった。

CNF/MAPP/PP 複合材料の破断時の変位は、CNF-W-L の複合材料の場合、CNF 未含有と比べて CNF 重量分率 0.1wt%ではほぼ同程度であったが、CNF 重量分率 0.3wt%以上では減少した。しかし、CNF-N-L、CNF-N-S の複合材料の破断時の変位は、それぞれ CNF 重量分率 0.5wt%までと CNF 重量分率 0.1、1wt%で CNF 未含有と比べて増大した。

第 6 章では、各章で述べた内容や主要な研究成果を総括している。

## 審査の結果の要旨

現在、環境負荷低減の観点からセルロースファイバーを解繊してナノ化したセルロースナノファイバー（CNF）が、ガラス繊維等の複合材料の強化材の代替材料として期待されている。しかし、CNF と熱可塑性樹脂を複合化した場合、ガラス繊維の場合以上の力学特性向上効果を発現できていないのが現状である。そこで、1wt%以下の CNF を少量含有した複合材料を提案し、CNF/ポリプロピレン（PP）樹脂複合材料の延性が増大することを明らかにしてきた。本論文は、CNF を少量含有した PP 樹脂複合材料に力学特性に関する実験的理論的研究を行ったもので、優れた強度と延性を両立するための微視構造を見出すことを目的としており、全 6 章で構成されている。

第 1 章では、CNF を取り上げ、製造方法や熱可塑性樹脂への複合化に関する課題を示している。また、CNF 含有熱可塑性樹脂複合材料に関する研究動向を調査し、解決すべき課題を示して、本論文の目的を明らかにしている。

第 2 章では、CNF と TC を組み合わせた CNF 少量含有複合材料を作製し、引張試験を行って、応力-ひずみ曲線を得るとともに、降伏応力、破断ひずみを評価している。また、デジタルマイクロスコプを用いた球晶観察と SEM を用いた破断面観察に加え、代表体積要素モデルを用いた球晶の臨界粒径評価を行い、CNF の少量含有による複合材料の微視構造と変形挙動の関係性を検討することで、CNF の少量含有による延性の向上効果と TC による強度、剛性の向上効果がバランスよく発現する微視構造を検討している。その結果、TC を 10wt%、CNF を 0.5wt%含有した複合材料の破断ひずみが、TC のみを 10wt%含有した複合材料に比べて増大し、CNF の延性向上効果が発現することを明らかにしている。

第 3 章では、CNF と PA6 樹脂の相溶性が良好であることを利用し、CNF を用いた PP 樹脂中の PA6 樹脂の共連続構造形成を目的として、PA6/PP ブレンド樹脂に CNF を少量含有した複合材料を熔融混練で作製し、引張試験、曲げ試験、シャルピー衝撃試験、熱変形温度測定を行っている。その結果、PP 樹脂中に CNF/PA6 樹脂の共連続構造は認められなかったが、力学特性、耐熱性と PA6 相構造との関連性を明らかにするとともに、CNF を 1wt%含有した複合材料の熱変形温度が、CNF 未含有の複合材料の場合に比べて増大し、PA6 樹脂重量分率の増大に伴い、その増大傾向が著しくなることを明らかにしている。

第 4 章では、1wt%以下の CNF と TC を複合化した PA6/PP ブレンド樹脂の複合材料を熔融混練で作製し、引張試験を行って、引張特性を評価し、TC の存在下での CNF の少量含有による延性増大効果と TC と PA6 樹脂の組み合わせによる複合材料の力学特性の改善効果を検証している。その結果、平板長さ 5.2μm、板厚 0.24μm の TC を 10wt%、CNF を 0.5wt%含有した PA6/PP ブレンド樹脂の複合材料の破断ひずみは、TC のみを 10wt%含有した PA6/PP ブレンド樹脂の複合材料に比べて増大し、CNF 少量含有による延性向上が発現することを明らかにしている。

第 5 章では、1wt%以下の CNF を複合化した複合材料の片側切欠き引張試験片を用いた破壊試験を行い、破壊特性に対する CNF の少量含有による延性向上効果を検討している。その結果、PP 樹脂単体の場合と比べて、CNF を複合化した複合材料の最大荷重時の J 積分値はほとんど変化しないが、破断時の変位が増大することを明らかにしている。

第 6 章では、第 5 章までを統括し結論を述べるとともに今後の展望を述べている。

以上、本論文は、研究の方法論・研究手法、得られた結果とその解釈が適切であり、的確な文章表現

が与えられている。その研究の手法・結果には独創性が認められ、その成果は機械工学の機械材料分野および材料力学分野における工学的な価値が認められ、工業の発展に貢献できると評価される。本論文に関連する発表論文は2編であり、いずれの論文も申請者が筆頭者である。

令和6年1月23日に博士論文の審査および最終試験を実施し、申請者は当該分野および周辺分野に関して博士としての十分な全般的知識を持ち、学術研究にふさわしい討論ができ、独立して研究を遂行する能力を有するものと判定し、博士（工学）の学位論文として合格であると認められた。