

[別紙 2]

論文審査の結果の要旨

申請者氏名 ウ シュンナン

自然界では真珠あるいは真珠貝の殻に代表されるように、炭酸カルシウムのような無機平板物と天然高分子との複合体が高強度を示す例がある。近年、天然高分子／無機複合体構造を模倣する高強度材料設計に関連する基礎研究とともに、それらを自動車部材や酸素バリア性フィルム等に応用する開発研究が盛んになっている。酸化ケイ素は地球上で最も大量に存在する無機物であり、モンモリロナイト (MTM) やサポナイト (SPN) は酸化ケイ素を主要構成成分とする厚さ 1nm の平板状ナノクレーとして知られている。これら層状ナノクレーを添加成分として高分子基材と複合化することで高強度、耐熱性、ガスバリア性等の優れた特性が発現する場合がある。MTM や SPN はともに酸化ケイ素を主成分とし、表面は負電荷を有しているが、前者は Al^{3+} 、後者は Mg^{2+} を少量構成成分として含んでおり、1 層分の長辺の長さが前者は約 300nm、後者は約 50 nm と形状が異なっている。一方、木材セルロースの TEMPO 触媒酸化と水中での軽微な解繊処理で得られる TEMPO 酸化セルロースナノフィブリル (TOCN) は、3nm と超極細均一幅で、100 以上の高アスペクト比 (長さ／幅の比率) を有する新規バイオ系ナノ素材として注目されている。そこで、本研究では TOCN と MTM あるいは SPN との複合化による新規材料の調製とその特性解析を行った。

まず、MTM／水分散液と TOCN／水分散液を様々な比率で混合ーキャストー乾燥して MTM／TOCN 複合化フィルムを調製し、各種物性測定を行った。通常の高弾性率ナノ材料を複合化した材料は、弾性率は向上するが脆くなる。しかし、MTM を 5% 添加した複合体は高い光学透明性を維持しながらも、引張破断強度が 509MPa、破断仕事量が 26MJ/m³ と、比重は鋼鉄の 1/4 にもかかわらず鋼鉄と同等の剛性を有することが判明した。また、酸素透過度も 1/45 に低下すること明らかになり、優れたナノ複合材料特性を示していた。この物性発現の機構として、MTM、TOCN とともに負の表面電荷を有していることで MTM のナノ分散化を促進したためと考えられる。X線回折パターンからも 5% の MTM 添加では複合体中で MTM が凝集せずにナノ分散していることを示していた。一方、MTM の添加量が増加すると MTM 成分の TOCN 基材中での凝集が進行し、その結果強度低下になる。

一方、長辺の長さが MTM よりも短い SPN を上記と同様のプロセスで TOCN と複合化させた場合には、50%SPN 複合化フィルムでも高透明性を有していた。さらに、10%SPN 複合化 TOCN フィルムは引張破断強度が 420MPa、弾性率が 22GPa、破断仕事量は 30 MJ/m³ に達した。これら的高破断強度、高弾性率はナノ複合体の理論式による推定値以上であったことから、SPN エレメントが TOCN 基材中でナノ分散状態を維持しているだけでなく、SPN と TOCN の界面で何らかの相互作用の存在が示された。また、SPN／TOCN

複合体の方が MTM/TOCN 複合体よりも剛性が高かったことは、破断測定時にアスペクト比の小さい SPN エレメントが TOCN 基材から引き抜かれることによる機構で説明できた。酸素バリア性については、乾燥状態では TOCN フィルムよりも向上したが、TOCN が親水性であるため、高湿度下では酸素透過度が 100 倍近く増加してしまった。したがって、高湿度下での酸素透過度の制御、耐水性の向上が課題となる。

MTM/TOCN 複合化フィルム、SPN/TOCN 複合化フィルム共に特異な水滴接触角挙動を示した。MTM、SPN、TOCN100%のフィルムはいずれも表面が親水性であり、それぞれの水滴接触角はいずれも 50° 以下である。しかし、複合化フィルム表面の水滴接触角は $60\sim 80^{\circ}$ に増加した。親水性の TOCN に親水性のナノクレーを複合化することで疎水化されることは考えにくい。この原因が、ナノクレー複合化フィルムの表面粗さの増加によるものと推定した。すなわち、水滴と複合化した粗いフィルム表面間に空気層が閉じ込められるためと推察して、理論的解析を行った。空気部分の水滴接触角が 180° として Cassie の式に適用し、一方、複合化フィルムの表面粗さを原子間力顕微鏡で評価したところ、複合化フィルムの水滴接触角の増加挙動を説明できた。

以上のように、ナノクレーと TOCN の複合化方法を確立するとともに、その物性を評価し、従来のナノ複合化物とは異なる優れた機械強度、ガスバリア性、光学透明性、表面疎水化特性が発現することを見出した。特に、ナノクレーと TOCN の複合化では、高弾性率にもかかわらず延性のある鋼鉄並みの剛性を示すことを初めて見出しており、従来のナノ複合体とは異なる優位性のある材料設計が可能であることが明らかになった。これらの研究成果は、学術的にも応用－実用化技術としても重要である。従って、審査委員一同は、本論文が博士（農学）の学位論文として価値あるものと認めた。