

論文内容要旨 (和文)

令和3年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 上田 翼



論 文 題 目 超高圧ホモジナイザーで解繊したセルロースナノファイバーによる
繊維強化微細構造の作製に関する研究

プラスチック製品の表面に微細な構造を形成することで、撥水性や防反射性等の機能性を付与する研究・開発が盛んに行われている。特に医療・美容分野では、マイクロニードルアレイ（無痛針）の発展・応用が期待されている。マイクロニードルアレイには、無痛性の他に、体内で破損しない剛性や体内で分解する生分解性が要求されている。しかしながら、微細形状による強度の低下や生分解性樹脂の力学特性が劣る等の理由から、実用化には課題がある。そこで本研究では、天然繊維で高い強度を有するセルロースナノファイバー（CNF）を生分解性樹脂に添加させ、補強材として機能させることを着想した。ナノサイズかつ柔軟な CNF ならば濃度や成形条件を制御することで微細なパターン内部にも CNF が均一に分散し、力学特性が向上すると考えた。

本論文では、生分解性かつ高強度の表面微細構造の作製について、CNF を微細構造部の補強材として機能させる方法を提案した。CNF の機械的解繊条件が複合材料の力学特性および高次構造に及ぼす影響、熱インプリントにおける複合材料の微細表面転写性に CNF の添加が及ぼす影響、複合材料表面に形成した微細構造の力学特性に CNF の添加が及ぼす影響について調査した。これらの内容を含めて第1章から第5章で論文を構成した。その内容について以下に述べる。

第1章 序論

第1章では、プラスチック産業における微細加工技術の応用例や医療・美容分野で応用が期待されているマイクロニードルアレイについて概要から作製に伴う技術的な課題について述べた。また微細加工技術である熱インプリントについて、プラスチックの材料特性が加工プロセスに及ぼす影響について述べ、材料設計を含むプロセス設計の重要性について説明した。さらに天然繊維の CNF について概要から解繊方法、CNF を用いた繊維強化複合材料に関する研究事例についてまとめ、CNF の補強メカニズムや樹脂との複合化における現状と課題点について説明した。これらの社会背景および技術から、本研究の着想に至った経緯と目的について説明し、本研究を実施する上での背景とした。

第2章 ポリビニルアルコール／セルロースナノファイバー強化複合材料の力学特性および高次構造に及ぼす超高圧ホモジナイザー解繊条件の影響

第2章では、CNF を微細なパターン内部に均一に分散させるために、CNF を解繊する加工条件に着目した。本研究では、超高圧ホモジナイザー（UHPH）を用いて CNF を解繊し、UHPH 処理によって得られた CNF を生分解性かつ CNF と親和性が高いポリビニルアルコール（PVA）に添加した。本章では、CNF の形態や結晶構造、バルク試験片における PVA/CNF 複合材料の力学特性およびレオロジー特性、構造特性に UHPH の解繊処理回数が及ぼす影響を調べた。

UHPH の解繊処理回数を増加させると CNF の平均繊維径が小さくなり、CNF の結晶化度が僅かに減少した。UHPH 処理では CNF の結晶構造に介入しながら解繊処理が進行することを明らかにした。さらに PVA/CNF 複合材料の力学特性は、UHPH の解繊処理回数の増加とともに向上し、CNF の補強効果をさせることが認められた。これは CNF が有する高い剛性や強度のみではなく、CNF が解繊されることで、PVA マトリクス内における CNF の均一分散性が促進されることと、PVA と CNF 間の良好な相容性が大きく影響していることを明らかにした。

第3章 熱インプリントにおけるセルロースナノファイバーの添加が微細表面転写性に与える影響

第3章では、作製した PVA/CNF 複合材料表面に様々な微細スケールの矩形構造を熱インプリントによって転写成形し、成形品の転写性を評価した。また複合材料の表面特性および粘弾性特性、熱膨張特性を評価し、CNF の添加が微細表面転写性に及ぼす影響を材料特性から考察した。

PVA 単体では、熱インプリントの離型プロセスにおける構造欠陥等の成形不良が観察された一方、CNF を添加した複合材料では、これら成形不良の発生が抑制された。また CNF の添加量が増加するとともに成形不良は減少し、CNF を 5 wt% 添加した複合材料では、全ての微細パターンが良好に転写された。これら複合材料の転写性には、材料の粘弾性特性および熱膨張特性が大きく影響していることが認められた。PVA に組み込まれた CNF は、PVA マトリクス内部でランダムなネットワーク構造を形成し、複合材料の剛性および熱寸法安定性、分子運動性を著しく改善した。その結果、熱インプリントにおける離型プロセスおよび熱収縮による構造欠陥が抑制された。これらの結果から CNF を樹脂マトリクスに少量添加することで、熱インプリントにおける微細表面転写性を改善できることと、これら転写性には材料特性が大きく影響していることを明らかにした。

第4章 熱インプリントによるセルロースナノファイバー強化マイクロピラミッドアレイ構造の作製および物性評価

第4章では、マイクロニードルアレイ構造を模倣したマイクロピラミッドアレイ構造を熱インプリントによって転写成形し、微細構造部の力学特性を評価した。微細構造部の力学特性はナノインデンテーション法を応用した手法で評価し、微細構造部の力学特性に及ぼす CNF 添加の影響を複合材料の粘弾性特性および表面力学特性から考察した。

PVA に添加した CNF は複合材料の剛性および表面弾性率、表面硬度を著しく向上させ、複合材料表面に形成した微細構造の力学特性に影響を及ぼすことを明らかにした。CNF が組み込まれたマイクロピラミッド微細構造は、剛性が向上し圧縮変形に対する最大変形量が減少することを見出した。これらの結果からマイクロニードルのような微細領域に対しても材料設計およびプロセス設計を検討することで、CNF の補強効果を発現させることが出来ることを明らかにした。

第5章 総括

各章で得られた実験結果をまとめ、UHPH で得られた CNF による繊維強化微細構造の作製に関する本研究の成果について総括した。

以上

論文内容要旨 (英文)

令和 3 年度入学 大学院博士後期課程

有機材料システム専攻

氏 名 上田 翼



論 文 題 目 Study on Fabrication of Fiber-Reinforced Microstructures using
Ultrahigh-Pressure Homogenizer-Defibrillated Cellulose Nanofibers.

Thermal imprinting is a promising technology for fabricating micro- and nanostructures. It has recently gained traction in various fields for developing functional devices, specifically those designed for water repellency and antireflective properties. In particular, microneedle arrays (MNAs), also known as painless needles, are being developed for medical and cosmetic fields. MNAs should be painless, rigid for preventing breakage, and biodegradable so that they decompose in the body. However, biodegradable plastics exhibit inferior mechanical properties and are easily damaged when microshaped, such as into MNAs. In this study, cellulose nanofibers (CNFs), which possess characteristics such as high strength and biodegradability, were used as a reinforcing filler for fabricating biodegradable plastic. To enhance the mechanical properties of the MNA, flexible nanosized CNFs were uniformly dispersed inside the micropattern by controlling the CNF concentrations and thermal imprinting conditions. This study comprises the following chapters.

Chapter 1 lists examples of developments in the thermal imprinting technology and research in the plastic industry. The importance of material design for the thermal imprinting process is explained. Furthermore, an overview of CNFs and examples on the development of CNF reinforced polymer composites, including related technical problems, are presented.

Chapter 2 describes the effect of ultrahigh-pressure homogenizer (UHPH) processing on the higher-order CNF structure and characterization of polyvinyl alcohol (PVA)/CNF composites by changing UHPH pass counts.

Chapter 3 describes the surface replication mechanism of PVA/CNF composites via thermal imprinting using various line/space micropattern molds. The effect of CNF content on the characterization and replication performance of PVA/CNF composites is reported.

Chapter 4 discusses the fabrication of MNA micropatterns on the PVA/CNF composite surfaces using thermal imprinting. The effect of CNFs on the mechanical performance of MNAs is also reported.

Chapter 5 summarizes the results of this study.

学位論文の審査及び最終試験の結果の要旨

令和 6 年 2 月 13 日

有機材料システム研究科長 殿

課程博士論文審査委員会

主査 伊藤 浩志 印

副査 西岡 昭博 印

副査 松葉 豪 印

副査 印

副査 印

学位論文の審査及び最終試験の結果を下記のとおり報告します。

記

論文申請者	有機材料システム専攻 氏名 上田 翼		
論文題目	超高圧ホモジナイザーで解繊したセルロースナノファイバーによる 繊維強化微細構造の作製に関する研究		
学位論文審査結果	合格	論文審査年月日	令和 6 年 1 月 30 日～ 令和 6 年 2 月 6 日
論文公聴会	令和 6 年 2 月 6 日	場 所	工学部 GMAP 4-406 教室
最終試験結果	合格	最終試験年月日	令和 6 年 2 月 6 日

学位論文の審査結果の要旨 (1,000 字程度)

本論文では、超高圧ホモジナイザー (UHPH) で解繊したセルロースナノファイバーによる繊維強化微細構造の作製に関して、複合材料の力学特性および高次構造特性に及ぼす CNF の機械的解繊条件の影響や熱インプリントにおける複合材料の微細表面転写性、表面微細構造の力学特性に及ぼす CNF 添加の影響を考察し、機能の発現メカニズムについて新たな知見を得た内容であり、全 5 章で構成されている。

第 1 章では、序論として本研究の背景と目的および本論文の構成が述べられている。

第 2 章では、ポリビニルアルコール (PVA) と CNF の複合材料の力学特性および高次構造特性に、UHPH の解繊条件が及ぼす影響について述べられている。CNF が解繊されることで PVA マトリクス内における CNF の均一分散性が促進され、PVA と CNF 間の良好な相容性が改善することで CNF の補強効率が向上することを明らかにしている。

第 3 章では、熱インプリントにおける PVA/CNF 複合材料の微細表面転写に及ぼす CNF 添加の影響について、述べられている。CNF を PVA マトリクスに少量添加することで、熱インプリントにおける微細表面転写性を改善できることと、これら転写性には材料特性が大きく影響していることを明らかにしている。

第 4 章では、熱インプリントによって PVA/CNF 複合材料表面に転写された微細構造の力学特性に及ぼす CNF 添加の影響について述べられている。表面微細構造内部に CNF を組み込むことで、剛性が向上し圧縮変形に対する最大変形量が減少することを明らかにしている。

本学位論文は、機械的に解繊された CNF が表面微細構造の補強材として有用であることを示し、成形プロセスおよび材料特性の両面から機能発現機構についてまとめている。研究背景および目的が的確に述べられ、論文構成も適切で体裁も整っており、記述が論理的で設定した研究テーマに沿った明確な結論が述べられている。研究テーマの新規性・独自性については、査読付きの英文学術誌に 2 報が掲載済みとなっており、本研究に対して客観的な評価が得られている。また、これまで国際学会で 7 件、国内学会で 9 件の研究発表を行なっている。本学位論文は学位論文審査基準 (大学院有機材料システム研究科博士後期課程) を満たしており、合格と判定した。

本論文は、研究倫理又は利益相反等に係る学内規則に基づく手続きは必要ありません。

最終試験の結果の要旨

公聴会終了後に主査及び副査 2 名により最終試験を実施した。最終試験は、本学の規定に従い、本論文および関連分野に関して 30 分の口頭試問により実施した。その結果、学位論文の内容ならびに関連分野に関する理解度は十分であり、博士の学位を授与するのに十分な知識と能力を有していると判断し、合格と判定した。