Osaka University Knowledge Archive

Title	Studies on the Effects of Acid Anhydrides-Modified Cellulose Nanofibers as Filler in Transparent Plastic Composites
Author(s)	Bin Jamaluddin, Naharullah
Citation	大阪大学, 2021, 博士論文
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/85369
rights	
Note	

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

https://ir.library.osaka-u.ac.jp/

Osaka University

Form 3

Abstract of Thesis

Name （JAMALUDDIN NAHARULLAH BIN）	
Title	Studies on the Effects of Acid Anhydrides-Modified Cellulose Nanofibers as Filler in Transparent Plastic Composites (酸無水物変性セルロースナノファイバーをフィラーとして用いた透明プラスチック複合材料に関する研究)

Abstract of Thesis

In this doctoral thesis, the properties of poly(lactic acid) (PLA) and poly(methyl methacrylate) (PMMA) composite films were enhanced by additional of modified cellulose nanofibers (m-CNFs) as fillers. These plastic composite films were developed to widen their applications in daily use. Cellulose was modified by stone grinding to produce smaller size particles (micro- to nano-size) and acylated by acid anhydrides to form hydrophobic species. Resulted from these modifications, the compatibility of m-CNFs and hydrophobic polymers (PLA and PMMA) was proven to be improved.

In chapter 1, the efficiency of PLA when cellulose nanofiber (CNF) (before and after modification) is added as a filler. When compared to conventional methods such as 2,2,6,6-tetramethylpiperidine-1-oxyl (TEMPO) oxidation, CNF developed by green fibrillation process without any chemical pre-treatment had advantages in terms of low cost and time-saving. It was demonstrated that the substitution of CNF's hydroxyl group into acetyl group changed the compatibility of m-CNF with the PLA matrix. Acetylated cellulose nanofiber (CNFa) and PLA formed smooth surface composite films with good transparency and mechanical properties. Moreover, the tensile strength of neat PLA film was improved when CNFa was used as the filler. Furthermore, without lowering the thermal stability of PLA, composite films of PLA/CNFa exhibited lower wettability compared with that of neat PLA film.

In chapter 2, the effect of the addition of CNF fillers on the performance of PLA was studied. Substitution of the hydroxyl group of cellulose to the acyl group by acid anhydrides changed the compatibility of the CNF with PLA. CNF was modified by acetic anhydride (AA), propionic anhydride (PA), and butyric anhydride (BA) to form surface-modified CNFa, propionylated CNF (CNFp), and butyrylated CNF (CNFb), respectively, to improve the compatibility with the PLA matrix. The effects of the different acid anhydrides were compared based on their rates of reaction in the acylation process. PLA with m-CNF fillers formed smoother surfaces with better transparency, mechanical, and wettability properties compared with the PLA/CNF composite film. The effects of CNFa, CNFp, and CNFb on the PLA matrix were compared, and it was found that CNFp was the best filler for PLA.

In chapter 3, the compatibility of m-CNFs filler and PMMA matrix was studied instead of PLA matrix (previous chapters). CNF, CNFp, and CNFa were compared with respect to their influence as fillers in PMMA composite films by ultraviolet–visible transmittance, haze values, tensile strength testing, and water contact angle measurement. It was demonstrated that CNFp has good compatibility and uniform dispersion in the PMMA matrix, as evidenced by the formation of a smooth surface composite film with good transparency, enhanced tensile properties, improved toughness, and lower wettability. Therefore, PMMA/CNFp composite films have great potential for use in several applications such as lightweight transparent materials, window substitutes, and see-through packaging.

様式 7

論文審査の結果の要旨及び担当者

氏　名　（JAMALUDDIN NAHARULLAH BIN）			
論文審査担当者		（職）	氏　名
	主 査	教　授	宇山　浩
	副 査	教　授	桑畑　進
	副 査	教　授	佐伯　昭紀
	副 査	教　授	林　高史
	副 査	教　授	中山　健一
	副 査	教　授	南方　聖司
	副 査	教　授	櫻井　英博
	副 査	教　授	今中　信人
	副 査	教　授	藤内　謙光
	副 査	教　授	能木　雅也
	副 査	教　授	古澤　孝弘

論文審査の結果の要旨

本論文は、表面修飾されたセルロースナノファイバー (CNF)をフィラーとして用いた透明プラスチック複合材料に関する研究をまとめたものであり、序論と本論3章、総括からなる。その内容を要約すると以下のとおりである。

第1章では、機械的解繊によって微細化されたセルロースを酸無水物によって修飾したセルロースナノファイバー (modified CNF: m-CNF)をフィラーとしてポリ乳酸 (PLA)に添加し、複合フィルムの機械特性や熱物性が評価されている。これまでに報告されている2,2,6,6-テトラメチルピペリジン-1-オキシル (TEMPO)酸化法で作製されたCNFとの比較により、機械的解繊プロセスは、より低コストかつ短時間でm-CNFの作製が可能であると提案されている。CNFのヒドロキシル基をアセチル基に置換することにより、m-CNFとPLAマトリックスとの親和性が向上したことが機械的強度の比較から実証されている。また、アセチル化CNF (CNFa)とPLAとの複合フィルム (PLA/CNFa)は、優れた透明性となめらかな表面を有していることが示されている。さらに、CNFaの添加によりPLAの熱安定性が低下することがなく、表面の疎水性が向上することが明らかにされている。

第2章では、異なる酸無水物で修飾したm-CNFをフィラーとして添加することにより作製されたPLA/m-CNF複合フィルムの機械特性や熱特性に対する影響が評価されている。m-CNFとして、無水酢酸 (AA)、無水プロピオン酸 (PA)、および無水酪酸 (BA)によって修飾し、それぞれCNFa、プロピオニル化CNF (CNFp)、およびブチリル化CNF (CNFb)が合成されている。CNFa、CNFpおよびCNFbをそれぞれ用いて PLAと複合化フィルムが作製されている。アシル化プロセスにおけるそれらの反応速度に基づいて、異なる酸無水物の効果が比較されている。CNFa、CNFpとCNFbをフィラーとして添加したPLAは、PLA/未修飾CNF複合フィルムと比較して、透明性と機械的特性が向上し、疎水性が高く、フィルム表面がより平滑であることが示されている。PLAマトリックスに対するCNFa、CNFp、およびCNFbの添加効果を比較したところ、CNFpのフィラー効果がCNFaとCNFbより優れていることが明らかにされている。

第3章では、ポリ(メチルメタクリル酸) (PMMA)とm-CNFとの親和性が評価されている。未修飾CNF、CNFa、およびCNFpをフィラーとしてPMMAと複合フィルムが作製され、光透過率、ヘイズ値、引張強度、および水接触角が評価されている。CNFpはPMMAとの親和性が未修飾CNF、CNFaよりも優れており、CNFpがPMMA中に均一分散していることが示されている。作製したPMMA/CNFp複合フィルム表面は平滑で、良好な透明性と疎水性を有しており、靭性と引張強度はPMMA単独フィルムより向上することが明らかにされている。これらの結果から、PMMA/CNFp複合フィルムは軽量の透明材料としてガラスや二軸延伸ポリプロピレン透明フィルムなどの代替材料としての用途展開が提案されている。

以上のように、本論文は循環型資源であるセルロースを省エネルギーかつクリーンな手法でプラスチックのフィラーとして用いる新たな手法が提案されており、持続可能な社会を実現するための透明プラスチック複合材料の新たな設計指針を与えるものである。よって本論文は博士論文として価値あるものと認める。