

第200回生存圏シンポジウム・第7回バイオ材料プロジェクト

**セルロースナノファイバーを用いた
高機能でGreenな研究開発**

**『未来の自動車は
“植物”で創る』**

要旨集



日時：平成24年3月12日（月） 13:00~17:20
場所：京都テルサ テルサホール



原油価格の高止まりが続くなか、太陽光と水と炭酸ガスから持続的に生産される「植物バイオマス」のマテリアル利用への関心が高まっています。地球上には1兆8千億トンのバイオマス資源が存在すると言われてはいますが、その99.9%を植物が占めることはあまり知られていません。

さらに植物の基本構成単位である細胞が幅10-50nmのナノファイバーで構築されていることはほとんど知られていないと言って良いでしょう。驚くべきことにこのナノファイバーはセルロースの伸びきり鎖微結晶で出来ているため、鋼鉄の1/5の軽さで、5倍以上の強度を有しています。線熱膨張係数がガラスの1/50以下（0.1ppm/K）と極めて小さく、弾性率が-200℃から+200℃の温度範囲でほとんど動きません。

このような高性能でかつ無尽蔵とも言えるナノファイバーでありながら、解繊コストやナノファイバーゆえの取扱いの難しさなどから、工業的利用がほとんどなされて来ませんでした。しかし近年、持続型低炭素社会の実現に向けた低環境負荷グリーンナノ材料として、北欧や北米、日本で急速に研究が活発化しており、ナノマテリアルを扱うISO TC229において国際標準化に向けた議論も始まっております。

京都大学生存圏研究所では、セルロースナノファイバーの製造・機能化・構造化に関する基盤技術と実用化に向けた共同研究を、生存圏フラッグシップ共同研究として位置づけ、生存圏科学の拡がりを活用した異分野・垂直連携の研究体制で推進しています。

今回は、その共同研究の一つとして、（独）新エネルギー・産業技術総合開発機（NEDO）から「グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発」事業の委託を受け実施しております研究開発の平成23年度成果を発表致します。研究成果発表に先だち、基調講演として（一財）バイオインダストリー協会の大島一史氏からバイオプラスチックに関する現状及び展望について、また京都大学梅澤俊明氏からセルロースに次ぐ化学品用バイオマス資源として注目を浴びるリグニン総合的利用について、ご講演頂きます。

なお、本年10月15日には、セルロースナノ材料に関する世界で初めての国際シンポジウム“Nanocellulose SUMMIT 2012”を京都で開催する予定でございます。海外の主要なナノセルロース研究者に、最新の研究情報を講演いただく機会に致したいと考えております。合わせて是非ご参加をお願い申し上げます。

改めましてNEDOのご支援に心より感謝申し上げます。

平成24年3月12日
京都大学 生存圏研究所
生物機能材料分野
教授 矢野浩之

開会挨拶 13時00分～13時05分

● 基調講演

13時05分～13時45分

1. 「バイオプラスチックの現状と展望」 _____ 1
 一般財団法人バイオインダストリー協会 先端技術開発部 大島一史 部長

13時45分～14時25分

2. 「植物バイオマスの総合的利用に向けたリグニン代謝工学」 _____ 9
 京都大学生存圏研究所 梅澤俊明 教授

● 第1部 研究成果発表 (1)

14時25分～15時10分

3. 「セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の開発概要」 — 15
 京都大学生存圏研究所 矢野浩之氏
4. 「変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の強化 (1)」 _____ 20
 星光PMC株式会社 吉村知章氏
5. 「変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の強化 (2)」 _____ 24
 王子製紙株式会社 五十嵐優子氏

休憩 15時10分～15時30分

● 第2部 研究成果発表 (2)

15時30分～17時10分

6. 「変性セルロースナノファイバー強化樹脂材料の微細発泡」 _____ 27
 京都市産業技術研究所 伊藤彰浩氏
7. 「バイオポリアミドとの複合化」 _____ 31
 京都市産業技術研究所 仙波健氏
8. 「変性セルロースナノファイバー強化エポキシ樹脂」 _____ 35
 DIC株式会社 濱田健一氏
9. 「セルロースナノファイバー染色技術および
 染色セルロースナノファイバー/熱可塑性樹脂複合材料」 _____ 39
 京都市産業技術研究所 上坂貴宏氏
10. 「自動車へのセルロースナノファイバー材料利用」 _____ 43
 スズキ株式会社 宮崎浩氏
 株式会社デンソー 後藤伸哉氏

閉会挨拶 17時10分～17時20分

セルロースナノファイバー強化による 自動車用 高機能化グリーン部材 の研究開発

世界に
先駆け

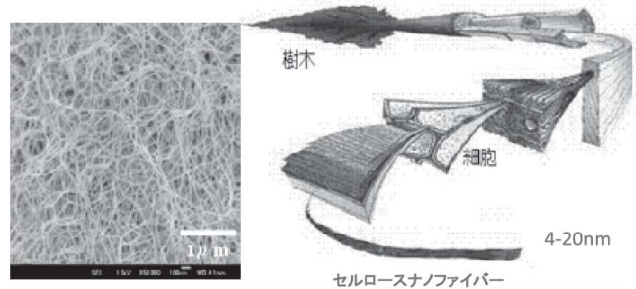
研究代表者 京都大学 生存圏研究所 教授 矢野浩之
 /問合せ先 Tel:0774-38-3669 Email: yano@rish.kyoto-u.ac.jp

共同実施先 京都市産業技術研究所、王子製紙(株)、DIC(株)、三菱化学(株)

アドバイザー トヨタ車体(株)、日産自動車(株)、スズキ(株)、(株)デンソー、(株)日本製鋼所

●概要

・非可食性植物バイオマス由来の「セルロースナノファイバー(CNF)」によりバイオ系プラスチックを補強し、軽量で鋼鉄並の強度の低熱膨張グリーン材料を開発する。当該材料を自動車部材に使用することによって自動車の軽量化による燃費向上で排出二酸化炭素の削減を図るとともに、材料・部材の高機能化により我が国産業の国際競争力を強化する。



セルロースナノファイバーの特徴:

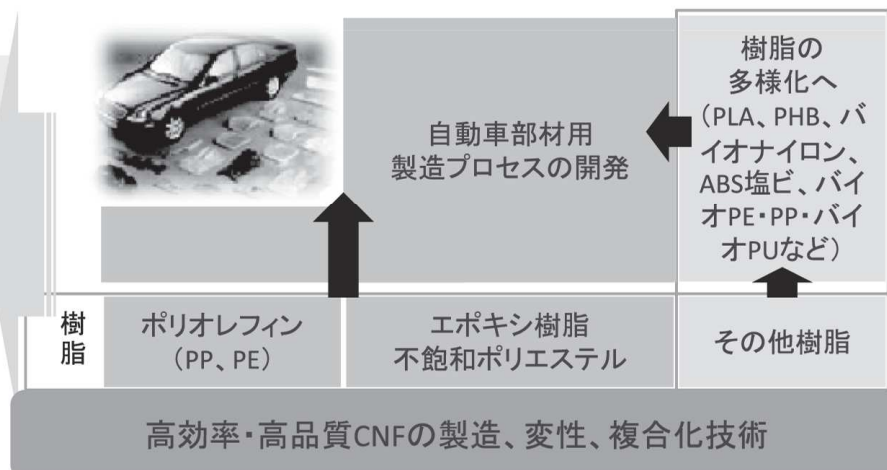
- ・1兆トンの蓄積、植物細胞の基本構造物質
- ・幅4-20nm
- ・強度3GPa(鋼鉄の5倍以上)
- ・線熱膨張0.1ppm/K(石英ガラス相当)

●今後の展開

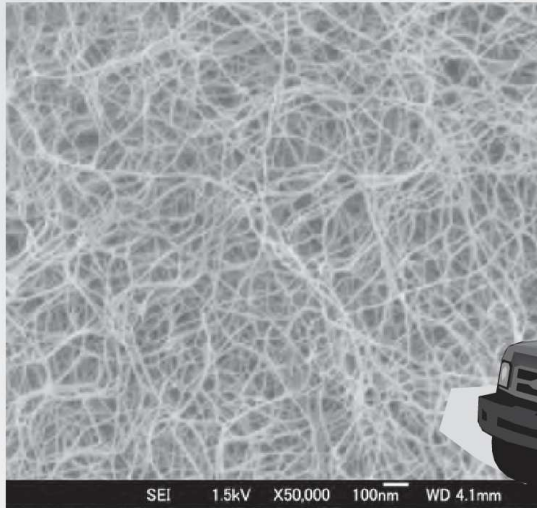
・平成25年度末までに、高効率で高品質なCNFの製造・変性・複合化技術を共通基盤技術として確立する。ポリオレフィン(PP/PE)、エポキシ樹脂・不飽和ポリエステルを中心に検討を行い、平成23年度からは樹脂の多様化を行う。将来的には自動車部材だけではなく家電、建材、包装・容器等、幅広い産業分野での実用化を目指す。

将来的実用化領域

- ・紙(高強度紙、特殊紙)、フィルター
- ・家電、建材、包装、容器(耐衝撃性、軽量、易リサイクル)
- ・電子デバイス(低熱膨張、高熱伝導)
- ・化粧品、食品(増粘剤、食感改良、低カロリー)など。

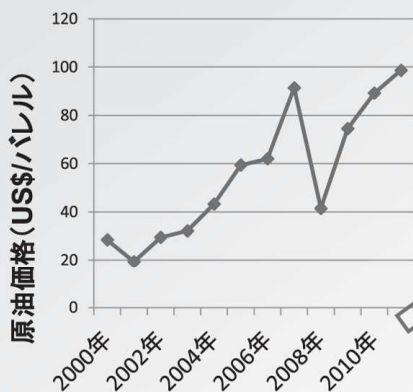


「セルロースナノファイバー強化による 自動車用高機能化グリーン部材開発概要」

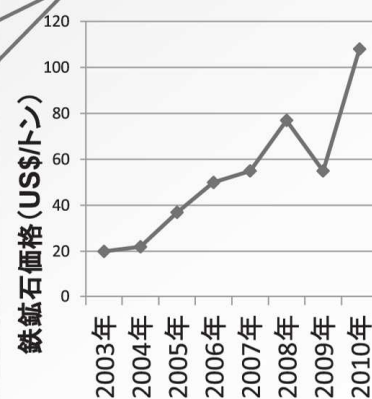
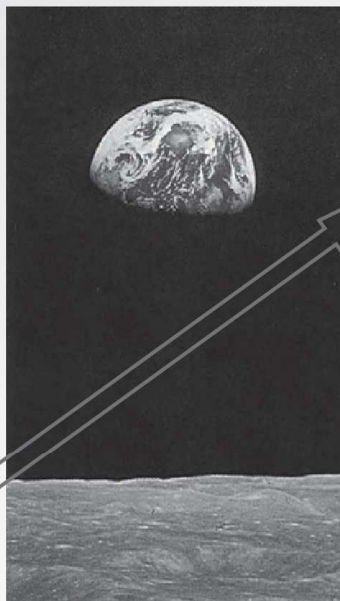


京都大学 生存圏研究所 矢野浩之

資源価格の高騰・高止まり



原油価格 (WTI) の推移



鉄鉱石価格 (WTI) の推移

植物バイオマス:太陽の光によって、水と炭酸ガスから作り出される地球上最大の有機物質!



植物バイオマス:1兆8千億トン 石油:1千500億トン

平成21年度-平成24年度

NEDO「グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発
(研究開発項目④化学品原料の転換・多様化を可能とする革新グリーン技術の開発)」

- テーマ④-5植物由来原料からの化合物・部材製造プロセスの開発
- 研究開発テーマ「セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の研究開発」

＜京都大学、京都市、王子製紙(株)、三菱化学(株)、DIC(株)＞
アドバイザー参加:トヨタ車体(株)、日産自動車(株)、スズキ(株)
(株)デンソー、(株)日本製鋼所



二酸化炭素吸収

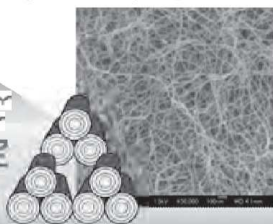


環境浄化

自国産業造林

炭素固定

セルロース
ナノファイバー



高機能
自動車用樹脂材料



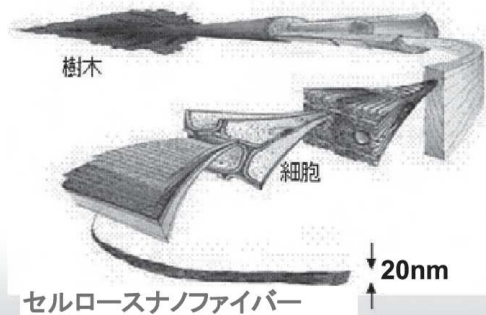
二酸化炭素排出削減

研究開発の背景と目的

セルロースナノファイバー

グリーン化対応大型新素材

- ・ナノ植物収束繊維構造：
20nm x 20nmの単位
- ・伸びきり鎖：
強度3GPa(鋼鉄の5倍)
線熱膨張0.1ppm/K(石英ガラス相当)
- ・軽量・高強度複合材料：
強度400MPa(極限:1,000MPa)
密度1.4(鋼鉄の1/5)



1兆トンの蓄積

プロジェクトの概要

自動車では、軽量化による燃費の向上、排出二酸化炭素の削減の観点から、部材のプラスチック化が進められている。

本提案では、軽量・高強度・低熱膨張のセルロースナノファイバー(CNF)により既存のプラスチックやバイオ系プラスチックを補強し、自動車に使える高機能化グリーン部材とするための基盤技術を開発する。



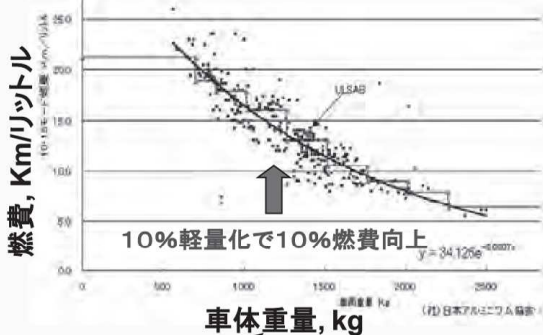
軽量化・二酸化炭素排出削減

自動車部材のプラスチック化 - 軽量化 -

2008年度NEDOエコイノベーション推進事業「サステナブルバイオによる軽量自動車部材の開発に関する調査」報告書より
調査責任者: 矢野浩之(京都大学)

- ・世界の自動車: 7億台。2030年には14億台に
- ・日本で排出される炭酸ガスの約20%は自動車から

車体重量と燃費の関係
(2003年10月, ガソリン乗用車)



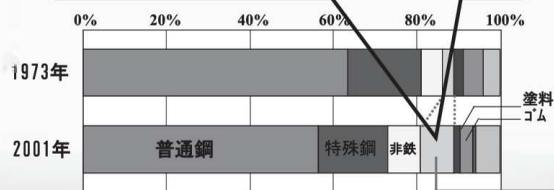
車体の軽量化は
燃費を大幅に向上。

自動車部材のプラスチック化は
生産性向上と軽量化に貢献。



左: ドアモジュール
右: ラジエータ
サポート

現在は車体重量の10%近くまでプラスチック化が進行。そのうちの60%強は生産性に優れたPP/PE樹脂の射出成形品。将来はバイオPP, PEに。



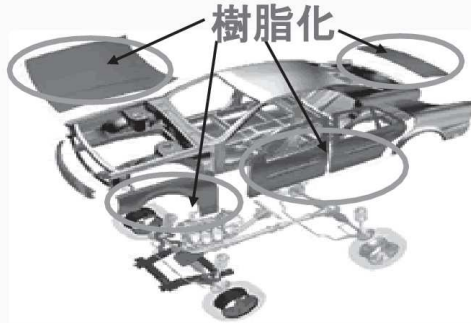
「日本の自動車工業 2002」 日本自動車工業会

合成樹脂

自動車用プラスチックの繊維強化 - グリーン化 -

2008年度NEDOエコイノベーション推進事業「サステナブルバイオによる軽量自動車部材の開発に関する調査」報告書より
調査責任者: 矢野浩之(京都大学)

さらなる軽量化・金属置き換え → 繊維補強によるプラスチックの高機能化



電気自動車: 100年に一度の大変革。
材料は使い勝手の良いプラスチック?

高強度繊維による樹脂強化で
強度、寸法安定性が大きく向上

セルロースナノファイバー

補強用繊維	CNF	炭素繊維 (PAN系)	アラミド (Kevlar® 49)	GF
密度 (g/cm ³)	1.6	1.82	1.45	2.55
弾性率 (GPa)	140	230	112	74
強度 (GPa)	3	3.5	3	3.4
価格 (円/kg)	400	3000	5000	200~300

リサイクル性 ○ △: 難燃! ○ ×: 不燃!
平滑性 ○ ×

課題

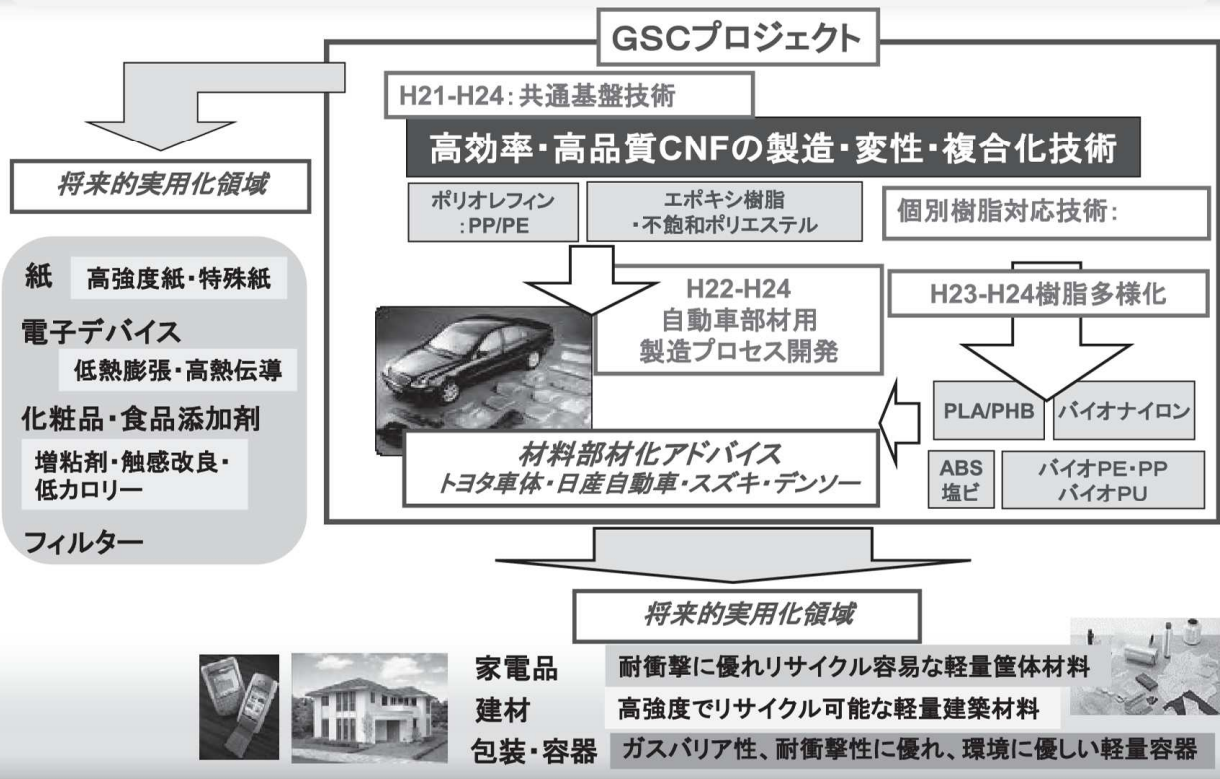
・ガラス繊維 (GF) はサーマルリサイクル・廃棄に問題。埋め立て地の限界。多用に将来的不安。自動車リサイクル法: 2015年までに95%をリサイクル(サーマルも含む)。

・炭素繊維、アラミド等のマイクロ繊維は表面平滑性に課題

➡ 本プロジェクト: CNF補強

GSCプロジェクト: 異業種垂直連携(製紙・化学・機械プラント・自動車)

CNF材料に特化した化学修飾・高分子精密重合に関する基盤技術の確立と
バイオ樹脂・応用部材の多様化



変性セルロースナノファイバーによる ポリオレフィン樹脂の強化①

星光PMC株式会社 新規開発本部
京都大学 生存圏研究所

○吉村 知章(※)、佐藤 明弘(※)
矢野 浩之、中坪 文明、
奥村 博昭、永井 博昭、蕪崎 大輔
(※)京都大学駐在

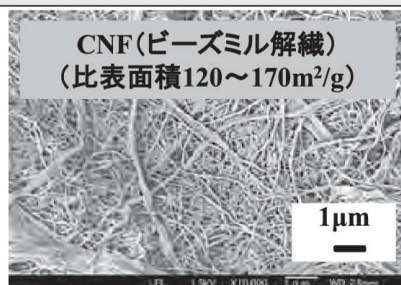
概要

- ・変性セルロースナノファイバー(CNF)を調製し、HDPEとの複合化を行った。複合化技術の改良により、組成が同一でありながら複合体強度ほか各種物性を大幅に向上させることに成功した。また、PPでも強度向上効果が見られた。
- ・変性CNFをポリオレフィン以外の熱可塑性樹脂と複合化したところ、ポリ乳酸、ポリアミドでも強度向上効果が認められた。

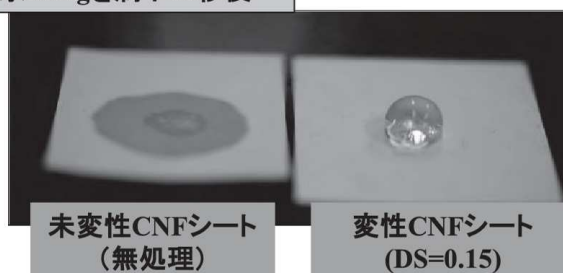
変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の強化①

緒言

- ・セルロースナノファイバー(CNF)は木材や草本等より得られる再生可能資源であり、軽量、高強度、低熱膨張等の優れた特性を有することから、近年、CNFを用いた材料開発が進められている。
- ・これまでに、CNFを化学変性しポリエチレン(HDPE)と複合化した変性CNF強化HDPEは、HDPE単独、および未変性CNF強化HDPEと比較して力学特性、熱変形温度が向上し、線熱膨張係数が低下することが分かっている。
- ・今回、変性CNF強化HDPEのさらなる物性向上を試みると同時に、PPや他の熱可塑性樹脂についても変性CNFを添加して複合体を作成し、その物性について調べた。



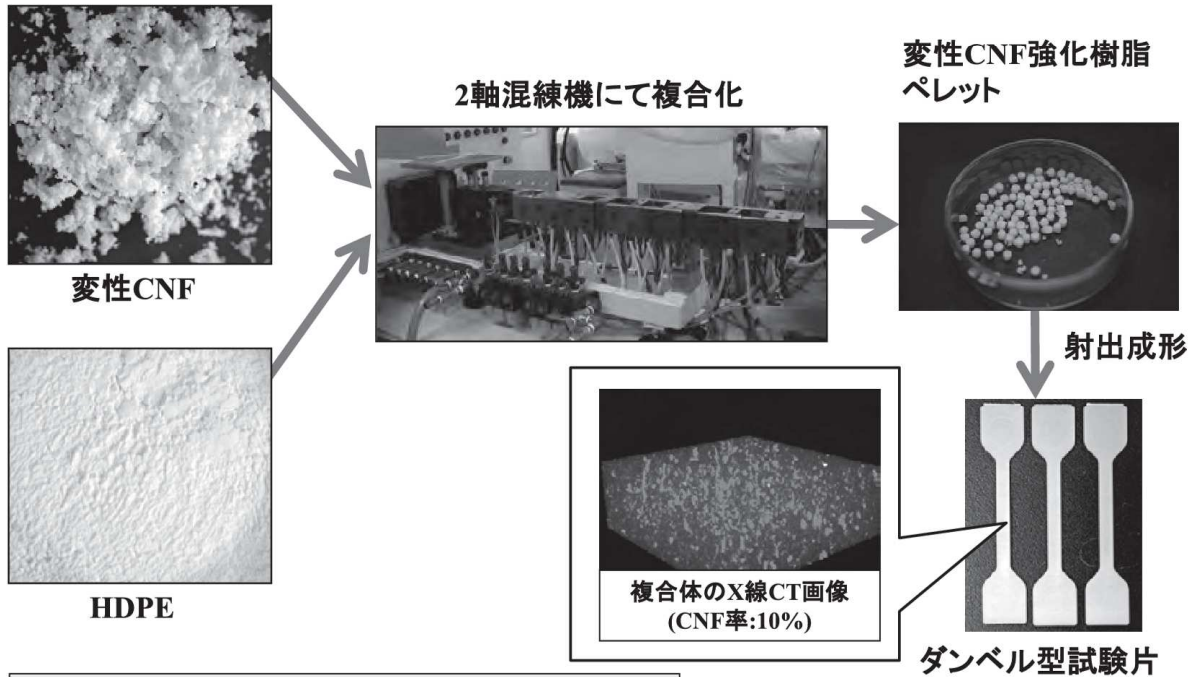
水30mgを滴下10秒後



変性CNFシートの疎水性

変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の強化①

変性CNF強化樹脂の作成方法

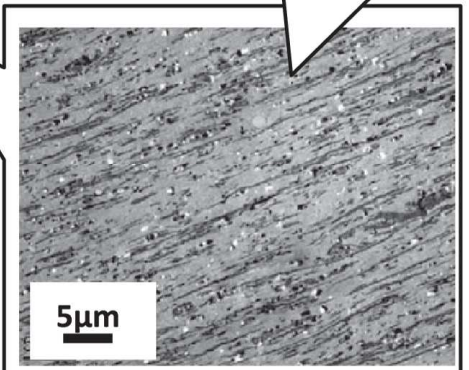
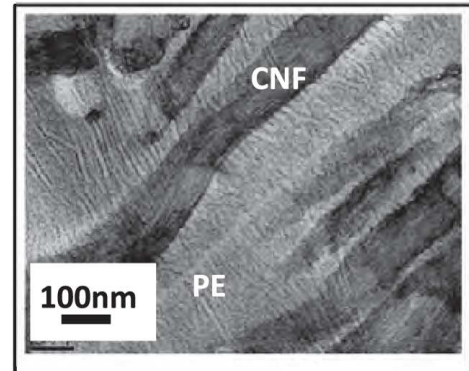
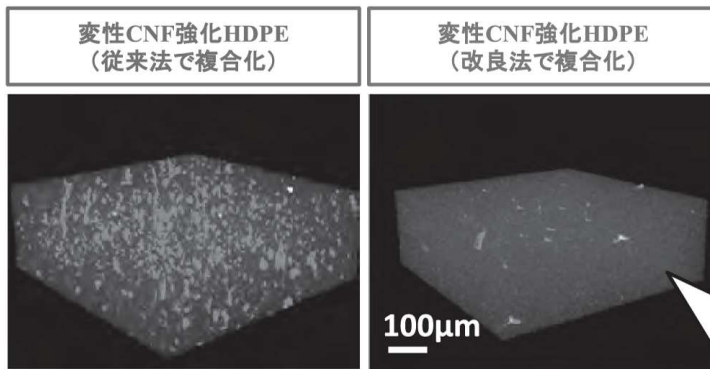


複合化プロセスを改良することにより、
複合体中のCNF分散性を向上させるべく試みた。

変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の強化①

複合化技術の改良

X線CT測定(CNF率:10%)、TEM観察

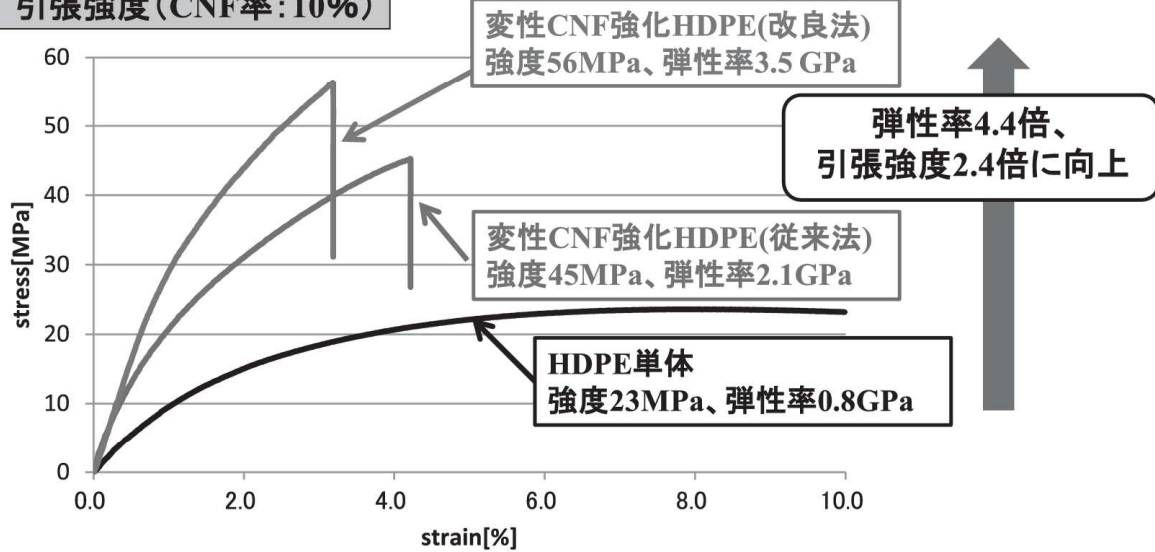


TEM画像(三菱化学様測定)

変性から複合までの各プロセスにおいて、変性CNFの分散性を向上させる技術を採用する事により、樹脂中でのCNFの分散性が更に向上した。

変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の強化①

引張強度 (CNF率: 10%)

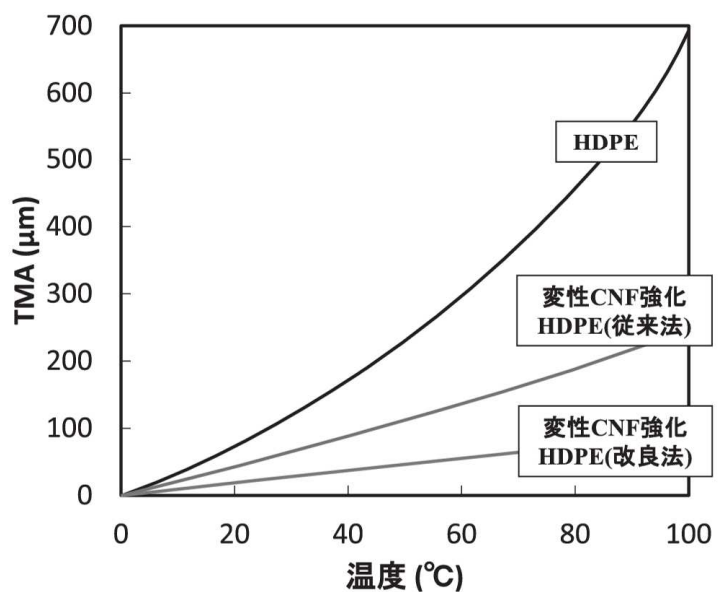


- ・複合化技術の改良により、同一組成でありながら複合体の引張強度、弾性率を大幅に向上させることができた。
- ・また、PPでも変性CNF強化により、引張強度、弾性率を向上させることができた。

変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の強化①

CTE (CNF率: 10%)

	CTE(0-60℃) ppm/K
HDPE	248
変性CNF強化HDPE (従来法)	110
変性CNF強化HDPE (改良法)	47
アルミニウム(参考値)	23



複合化技術の改良により、複合体の線熱膨張係数(CTE)を47ppm/Kまで低下させることができた。

変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の強化①

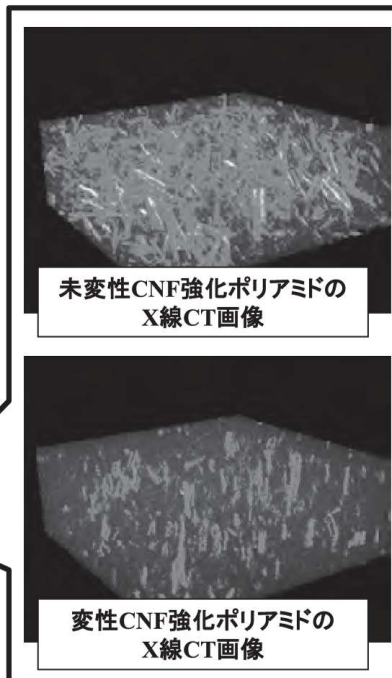
ポリオレフィン以外の熱可塑性樹脂への応用

変性CNF強化ポリ乳酸の引張試験 (CNF率:10%)

組成	弾性率 [GPa]	引張強度 [MPa]
ポリ乳酸	2.8	60
未変性CNF強化ポリ乳酸	4.4	80
変性CNF強化ポリ乳酸	5.6	84

変性CNF強化ポリアミドの引張試験 (CNF率:10%)

組成	弾性率 [GPa]	引張強度 [MPa]
ポリアミド	1.3	35
未変性CNF強化ポリアミド	1.8	42
変性CNF強化ポリアミド	3.0	63



変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の強化①

まとめ

・変性CNFを調製し、HDPEとの複合化を行った。複合化技術の改良により、同一組成でありながら各種物性を大幅に向上させることに成功した。また、PPとの複合体でも強度向上効果が見られた。

・変性CNFをポリオレフィン以外の熱可塑性樹脂と複合化したところ、ポリ乳酸、ポリアミドでも強度向上効果が認められた。

変性セルロースナノファイバーによる ポリオレフィン樹脂の強化②

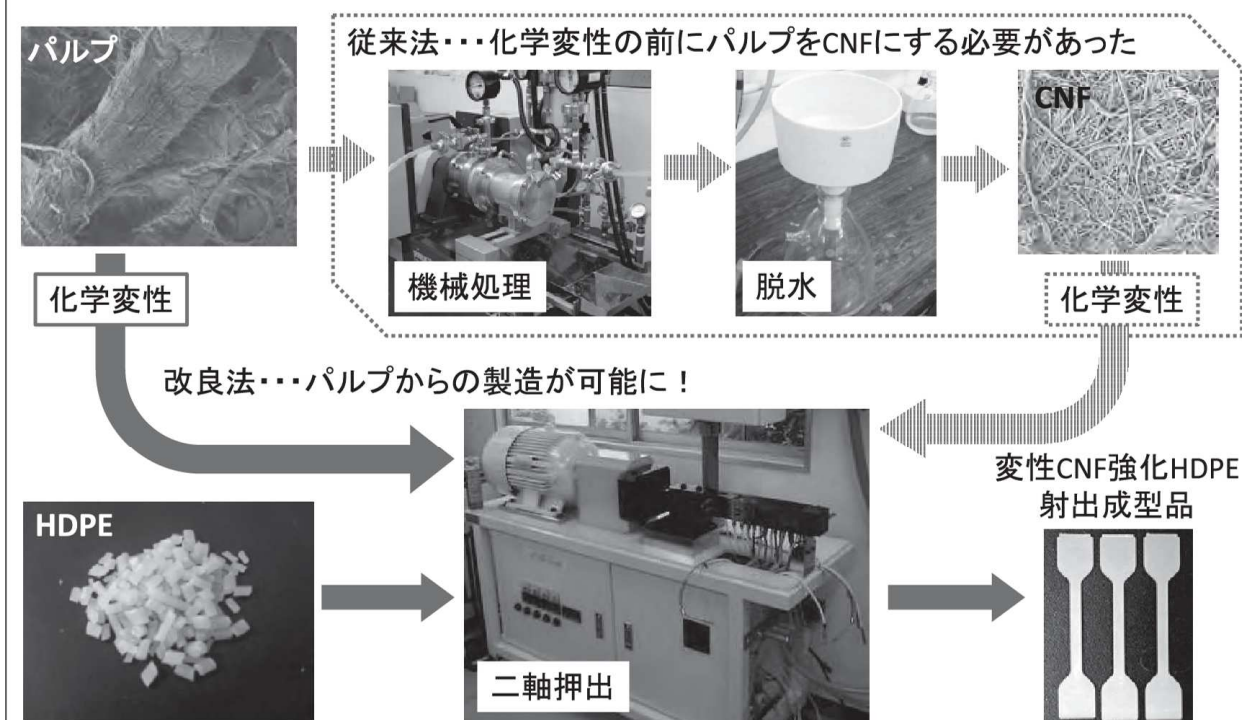
王子製紙株式会社
京都大学 生存圏研究所

星光PMC株式会社

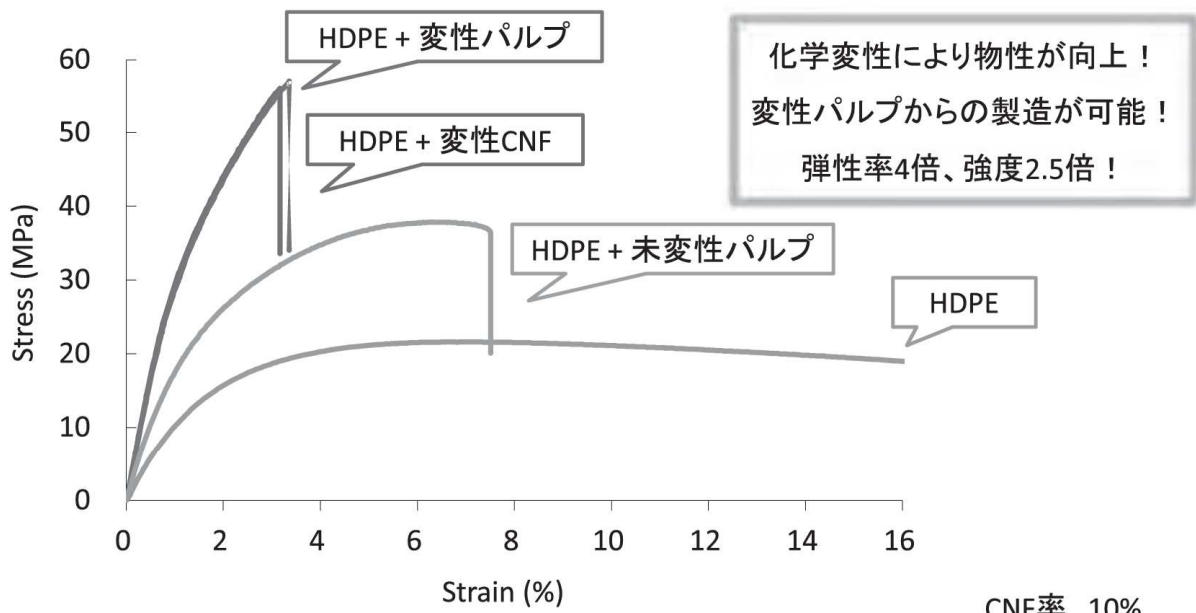
○五十嵐 優子(京都大学出向)
矢野 浩之、中坪 文明
奥村 博昭、永井 博昭
蕪崎 大輔
佐藤 明弘、吉村 知章

概要

複合化技術の改良により、変性パルプと樹脂を混合混練することでCNFが均一に分散した変性CNF強化HDPEの製造に成功した。



CNF強化HDPE 引張特性

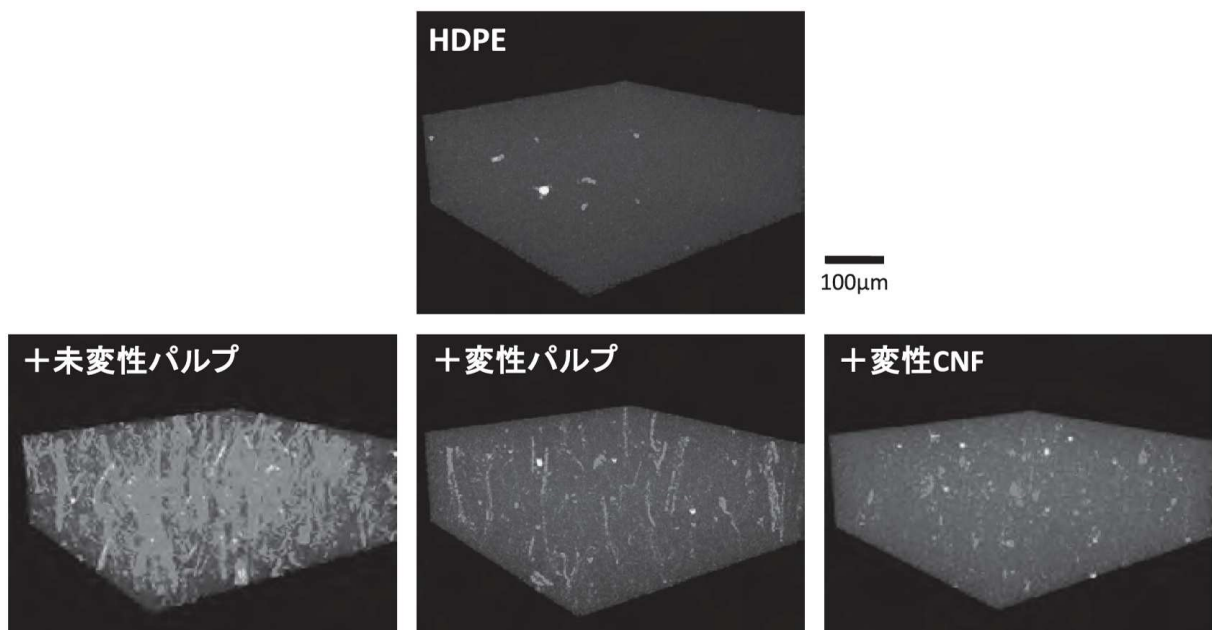


CNF率 10%

引張特性	HDPE	+未変性パルプ	+変性CNF	+変性パルプ
弾性率(GPa)	0.8	1.6	3.5	3.3
強度(MPa)	23	38	56	57

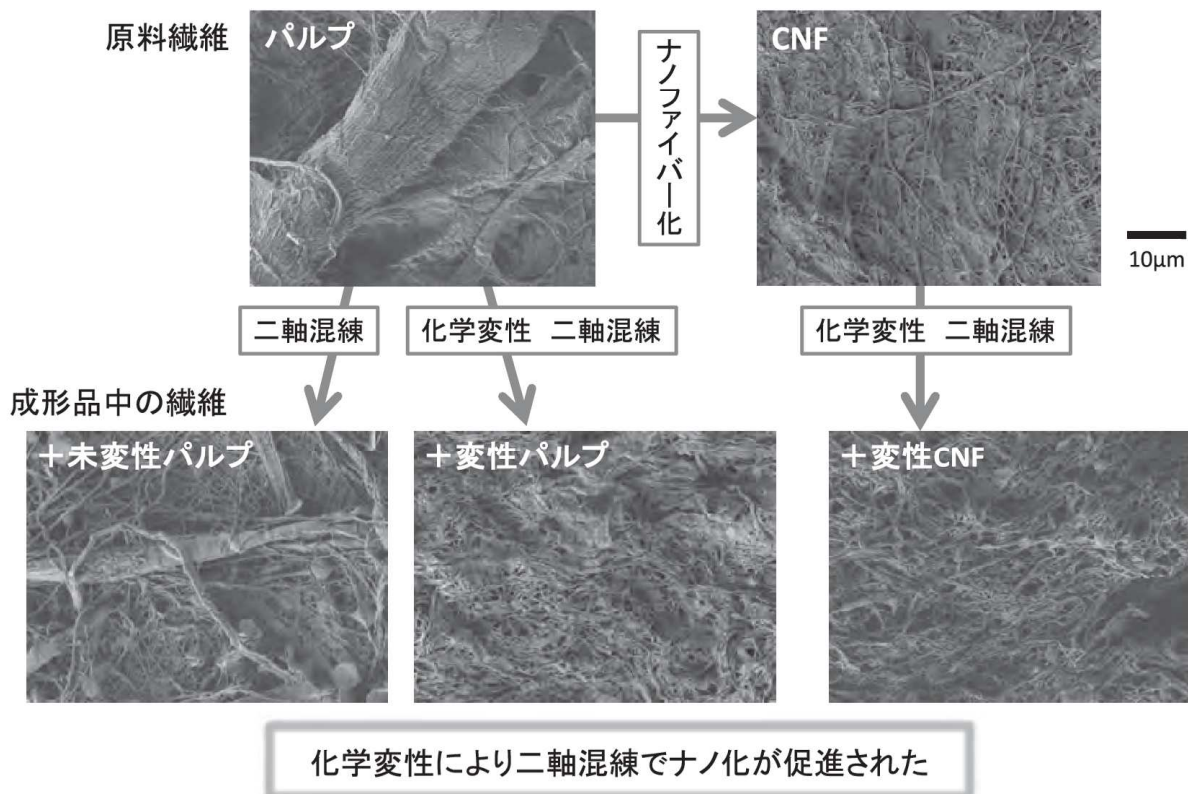
CNF強化HDPE 分散性評価

X線CTスキャンで成形品を観察



化学変性により分散性が大きく改善された

CNF強化HDPE 解繊性評価



まとめ

- 変性パルプとHDPEとの直接混合混練によりCNFが均一に分散したHDPEを製造することに成功
- 得られた強化HDPEは10%CNF添加で引張弾性率4倍、引張強度2.5倍
- パルプの化学変性により解繊性および成形品中のCNFの分散性が改善

セルロースナノファイバー強化 ポリオレフィンの微細発泡

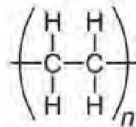
京都市産業技術研究所

伊藤彰浩

ポリエチレンとその発泡体

2012.03.12 NEDO GSC基盤技術開発成果発表

ポリエチレン(PE)



- ・代表的な汎用樹脂の一つ
- ・安価で、柔軟性、耐薬品性の高さから容器、配管、フィルム、医療用途等、幅広く利用

低密度
ポリエチレン



高密度
ポリエチレン



密度	低	<	>	高
弾性	低	<	>	高
溶融粘度	高	<	>	低

発泡ポリエチレン

・・・PEより軽くて断熱性、衝撃吸収性に優れるが、強度は低下

- ◇高倍率発泡: 柔軟性を生かした緩衝材 (10倍以上)
- ◇低倍率発泡: 芯材、半導体部品用スペーサー、 (~10倍程度、2倍以下)

ポリエチレンの発泡成形

発泡をうまく制御するには
適度な粘性・弾性が必要

発泡時、粘性・弾性が
低すぎると
気泡が抜ける
(例:水) ⇔ 高すぎると
膨らまない

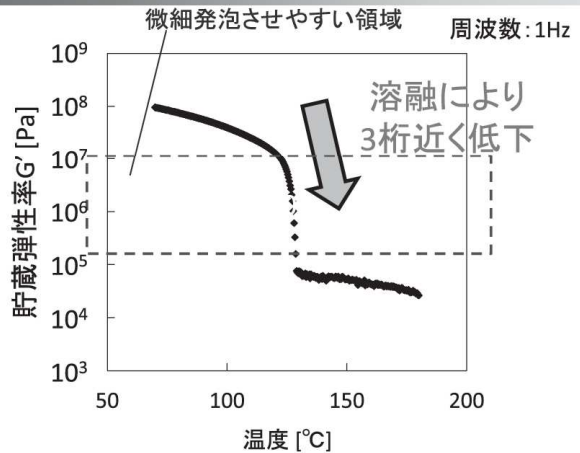
高密度ポリエチレンは
高弾性だが、熔融粘度が低い

気泡径が小さく、均一な
発泡体の製造が困難

実用上、熔融粘度向上の為以下の処理が行われるが
デメリットもある。※()内

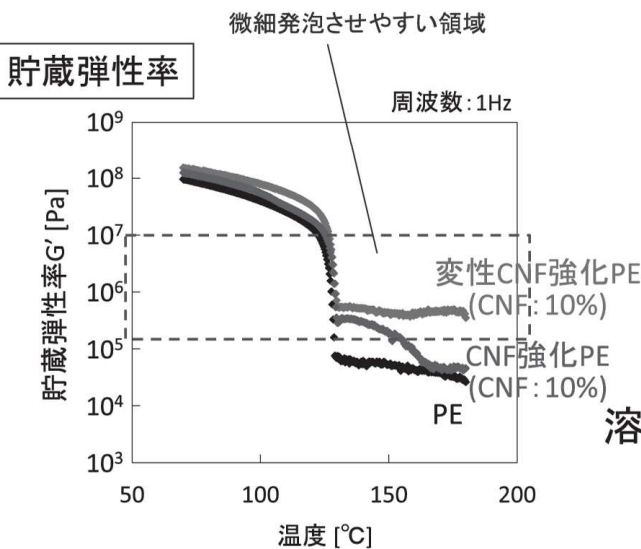
- ・架橋反応 (廃棄・リサイクル困難)
- ・分子の改良 (高コスト)
- ・低密度ポリエチレンの添加 (剛性の低下)

→ セルロースナノファイバー複合化による改善効果を検討



高密度ポリエチレンの
粘弾性

変性CNF強化ポリエチレンの粘弾性



CNF表面を変性することで
PEとの相溶性、
PE中での分散性が向上

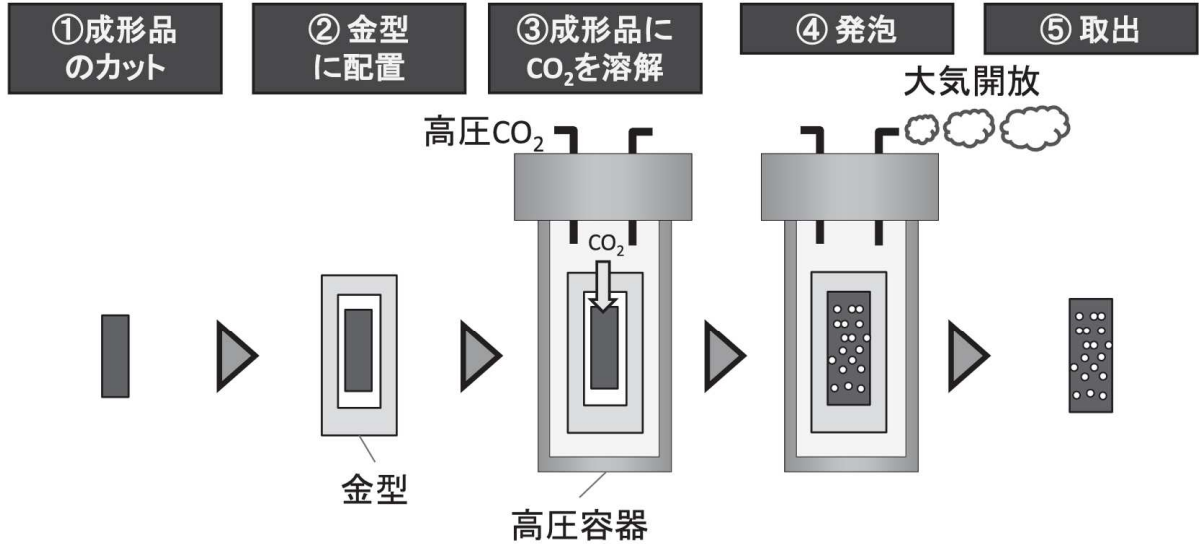


変性CNF強化PEは
熔融時の貯蔵弾性率が大幅に上昇



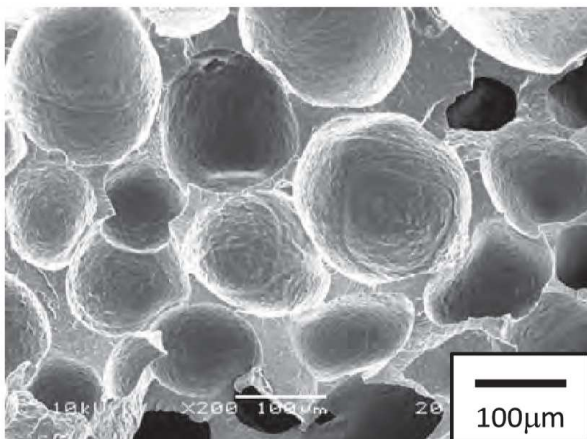
微細発泡成形性の向上
(微細発泡可能な温度領域の拡大)

超臨界二酸化炭素(CO₂)
バッチ発泡

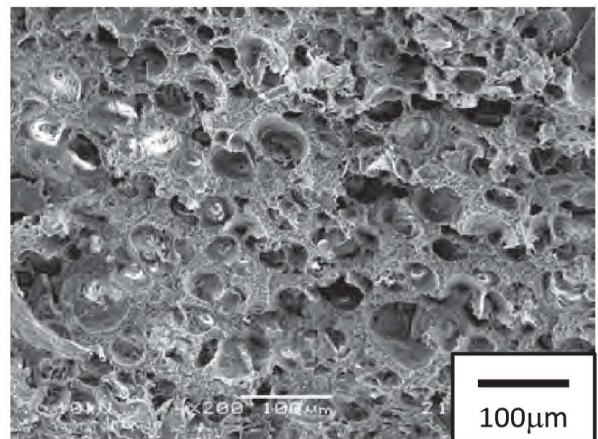


同一条件で得られる発泡体の
気泡構造の違い

発泡温度: 125°C
CO₂圧力: 10MPa



PE発泡体
(比重: 0.46)



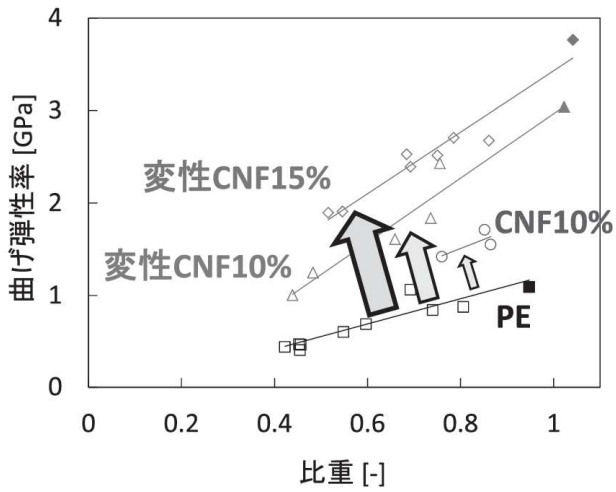
変性CNF強化PE発泡体
(比重: 0.44、CNF: 10%)

変性CNFの存在により
気泡が微細化

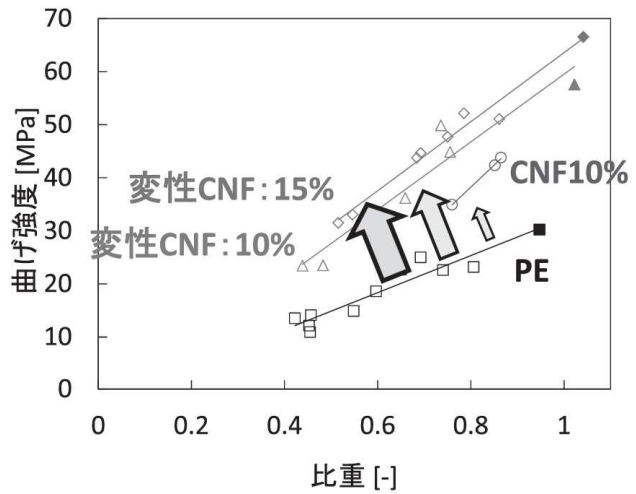
変性CNF強化PE発泡体の曲げ試験評価

※プロット
 白抜き: 発泡体
 塗潰し: 未発泡体

曲げ弾性率



曲げ強度



変性CNFの補強効果・気泡微細化効果により、
 ポリエチレン未発泡体よりも軽量で
 高弾性、高強度な微細発泡体が得られた。

変性CNF強化PE発泡体の有用性

実使用条件を考慮すると...

<平板、四角柱の場合>



$$\begin{aligned} (\text{曲げ剛性}) &\propto (\text{曲げ弾性率}) \times (\text{厚さ})^3 \\ (\text{曲げ耐荷重}) &\propto (\text{曲げ強度}) \times (\text{厚さ})^2 \end{aligned}$$

比重が低下した場合、同一重量でも厚みを増すことができるため、曲げ剛性、曲げ耐荷重の向上が図れる。

	比重 [-]	弾性率 [GPa]	比較材料と同等の剛性を 得るのに必要な厚み [-] (比較材料に対する比)	必要重量 [-] (比較材料に対する比)
【比較材料】 ガラス繊維(40%)PP (一例)	1.2	8	1	1
変性CNF(15%)PE	1.05	3.6	1.30	1.14
変性CNF(15%)PE発泡体	0.5	2	1.59	0.66
PE発泡体	0.5	0.5	2.52	1.05

34%の
軽量化

セルロースナノファイバーにより補強されたプラスチックは、
 微細発泡により
 剛性を保ちつつ **軽量化**、**材料削減**が可能

バイオポリアミドとの複合化

京都市産業技術研究所 仙波 健

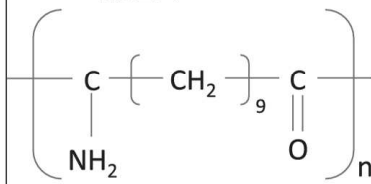
バイオポリアミド

ポリアミド11 (PA11)



ひまし油 → アミノウンデカン酸 → ウンデカンラクタム → PA11
(開環重縮合)

PA11構造式

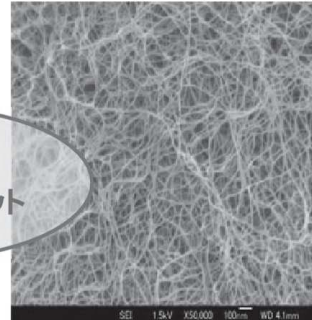


融点 187°C
ガラス転移温度 37°C
比重 1.04

- 特徴
- ・定吸水性
 - ・耐寒衝撃性
 - ・流動塗装性
 - ・耐摩擦、耐摩耗性
 - ・耐薬品性
 - ・持続的資源 など

バイオ
ナノコンポジット

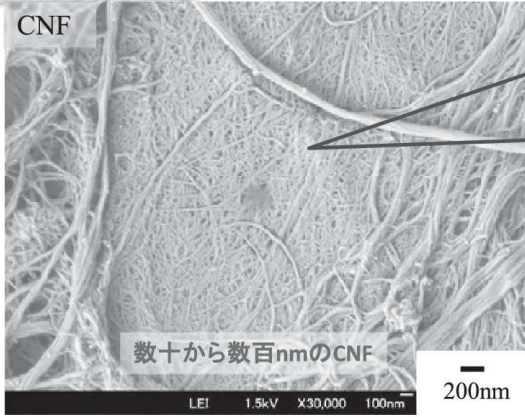
セルロースナノファイバー (CNF)



- 特徴
- ・軽量
 - ・高弾性、高強度
 - ・低線熱膨張
 - ・持続的資源 など

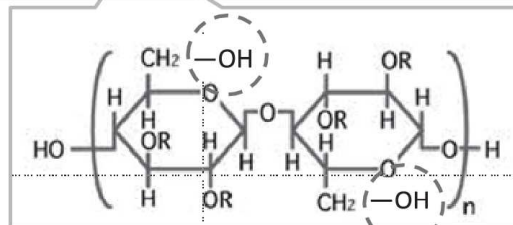
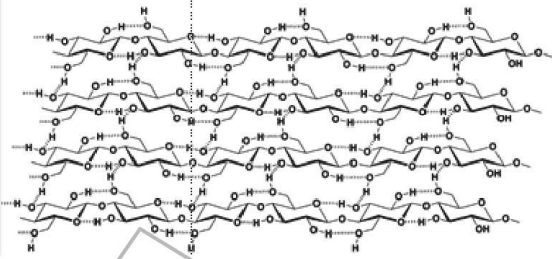
(図中のバーは100nm: 京都大学, 栗野博士提供)

CNFの表面処理

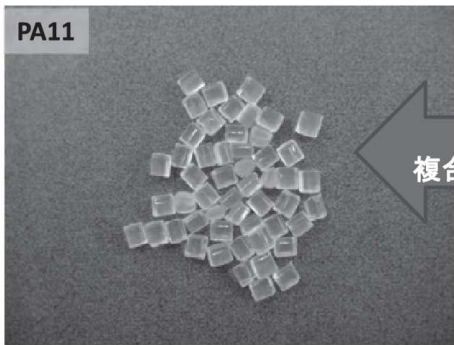
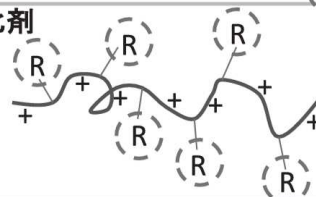


セルロース

OH基の影響により水素結合が強く凝集しやすい



カチオン化剤



添加
複合材料化

カチオン化ポリマーのRとOHが反応、もしくは静電的に吸着
水素結合力が低下、+に帯電し反発、極性材料との相容性

↓
PA11との親和性向上

カチオン化薬剤の種類, 比較検討

反応型モノマー



R1

反応型ポリマーⅡ



R3

R3

反応型ポリマーⅠ



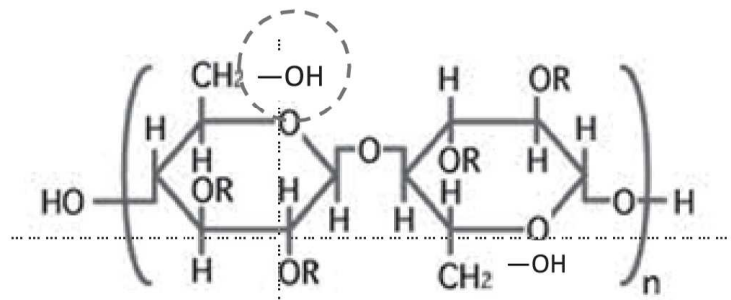
R2

R2

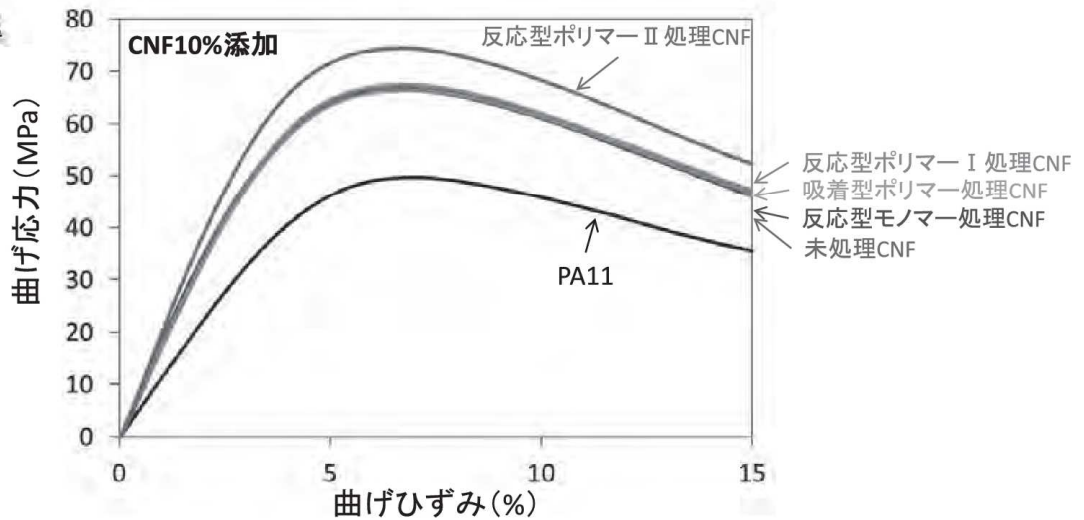
吸着型ポリマー



※ R1, R2, R3は、OH基と反応可能な官能基



曲げ特性



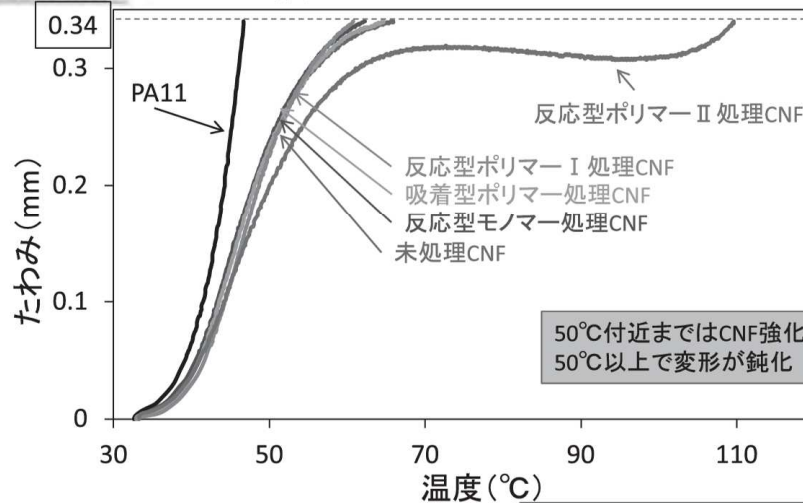
添加繊維の種類	曲げ弾性率	曲げ強度
	MPa	
PA11	1160	49.6
未処理CNF	1890	67.4
反応型モノマー処理CNF	1780	66.6
吸着型ポリマー処理CNF	1780	65.8
反応型ポリマー I 処理CNF	1830	67.7
反応型ポリマー II 処理CNF	2060	72.7

PA11と比較して

- ・CNF10%添加により
弾性率63%, 強度36%向上
- ・反応型モノマー, 吸着型ポリマー,
反応型ポリマー I 処理
CNF10%添加は, 効果なし
- ・反応型ポリマー II 処理CNF10%添加により,
弾性率78%, 強度47%向上

荷重たわみ温度 (HDT)

負荷応力: 1.8MPa CNF10%添加



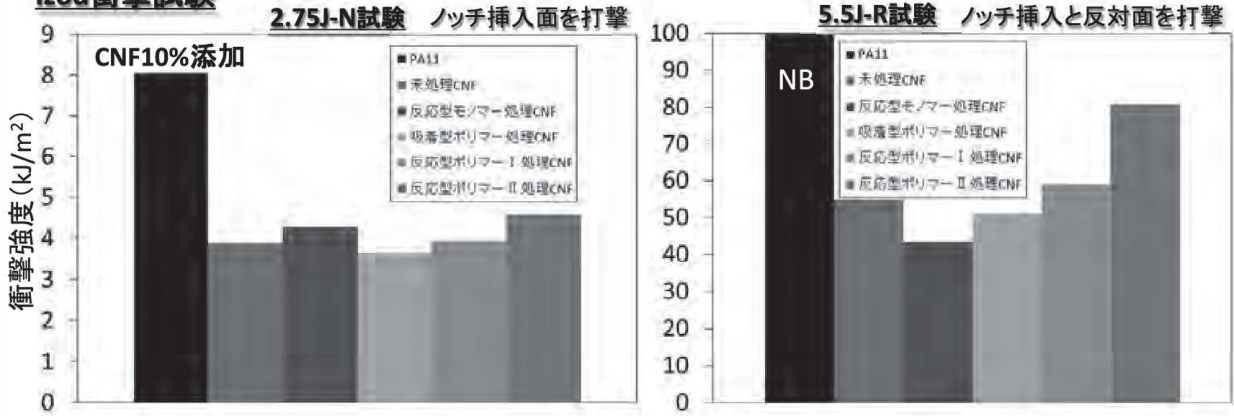
50°C付近まではCNF強化材料は同じたわみ挙動
50°C以上で変形が鈍化

添加繊維の種類	荷重たわみ温度
	°C
PA11	47.1
未処理CNF	65.9
反応型モノマー処理CNF	62.3
吸着型ポリマー処理CNF	64.7
反応型ポリマー I 処理CNF	60.8
反応型ポリマー II 処理CNF	109.4

PA11と比較して

- ・CNF10%添加により, 19°C向上
- ・反応型モノマー, 吸着型ポリマー,
反応型ポリマー I 処理
CNF10%添加は, 効果なし
- ・反応型ポリマー II 処理CNF10%添加により,
62°C向上

耐衝撃特性
Izod衝撃試験

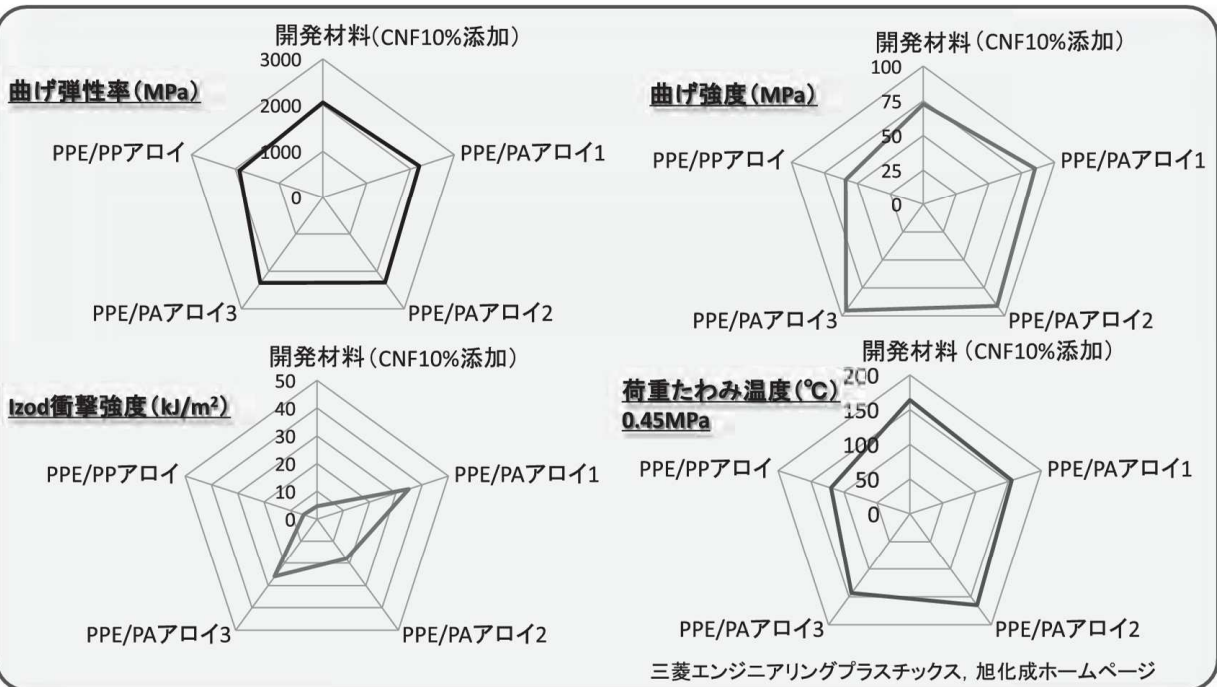


添加繊維の種類	Izod衝撃強度(kJ/m ²)	
	2.75J-N	5.5J-R
PA11	8.04	NB
未処理CNF	3.88	54.8
反応型モノマー処理CNF	4.27	43.5
吸着型ポリマー処理CNF	3.62	51.1
反応型ポリマー I 処理CNF	3.93	58.9
反応型ポリマー II 処理CNF	4.58	80.7

2.75J-N試験
 ・未処理CNF, 処理CNFとも, PA11よりも低い。
 反応型ポリマー II 処理CNF添加が最も高い。

5.5J-R試験
 ・未処理CNF, 処理CNFとも, PA11よりも低い。
 反応型ポリマー II 処理CNF添加が最も高い。

まとめ
PPEアロイとの比較



曲げ弾性率, 曲げ強度, 荷重たわみ温度は, PPE系アロイに近い
 耐衝撃, 流動性に課題→低添加量での物性向上が必要

変性セルロースナノファイバー 強化エポキシ樹脂

DIC株式会社
京都大学 生存圏研究所

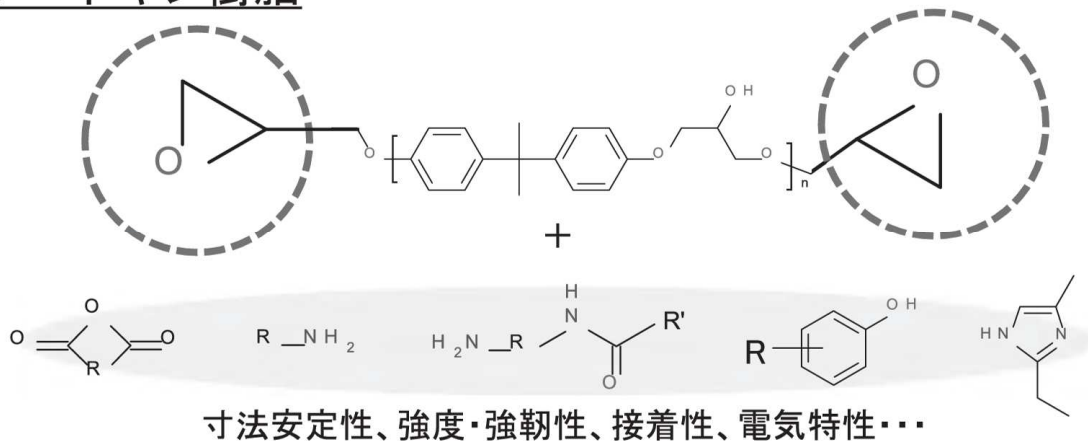
○濱田健一(京都大学)
矢野浩之、中坪文明

<まとめ>

1. エポキシ樹脂硬化システムと反応する複数種類の変性修飾基をセルロースナノファイバーに導入することができた
2. 変性セルロースナノファイバー含有成形品は高い強度物性を示した
3. 変性セルロースナノファイバー強化エポキシ樹脂は、自動車用高性能化グリーン部材として使用できる可能性が高いことが確認された

1

2. エポキシ樹脂



自動車、塗料、電気・電子、土木・建築、接着剤等

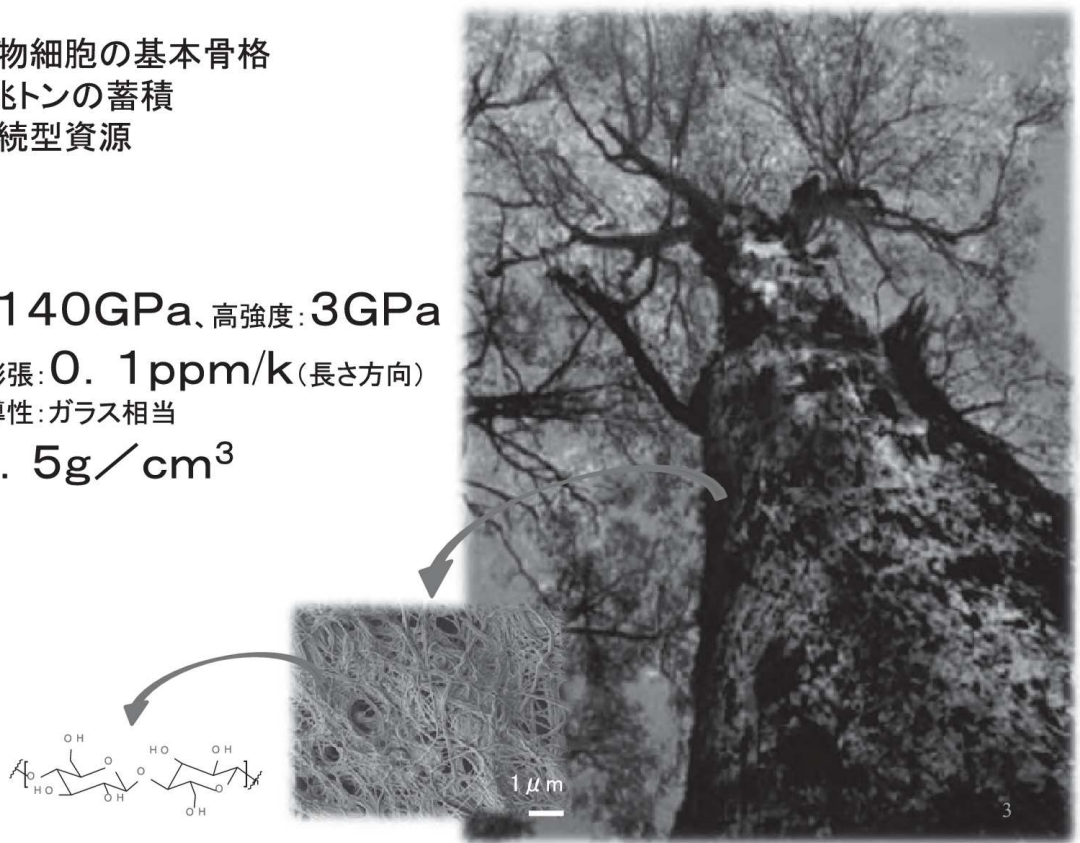
2

3. セルロースナノファイバー

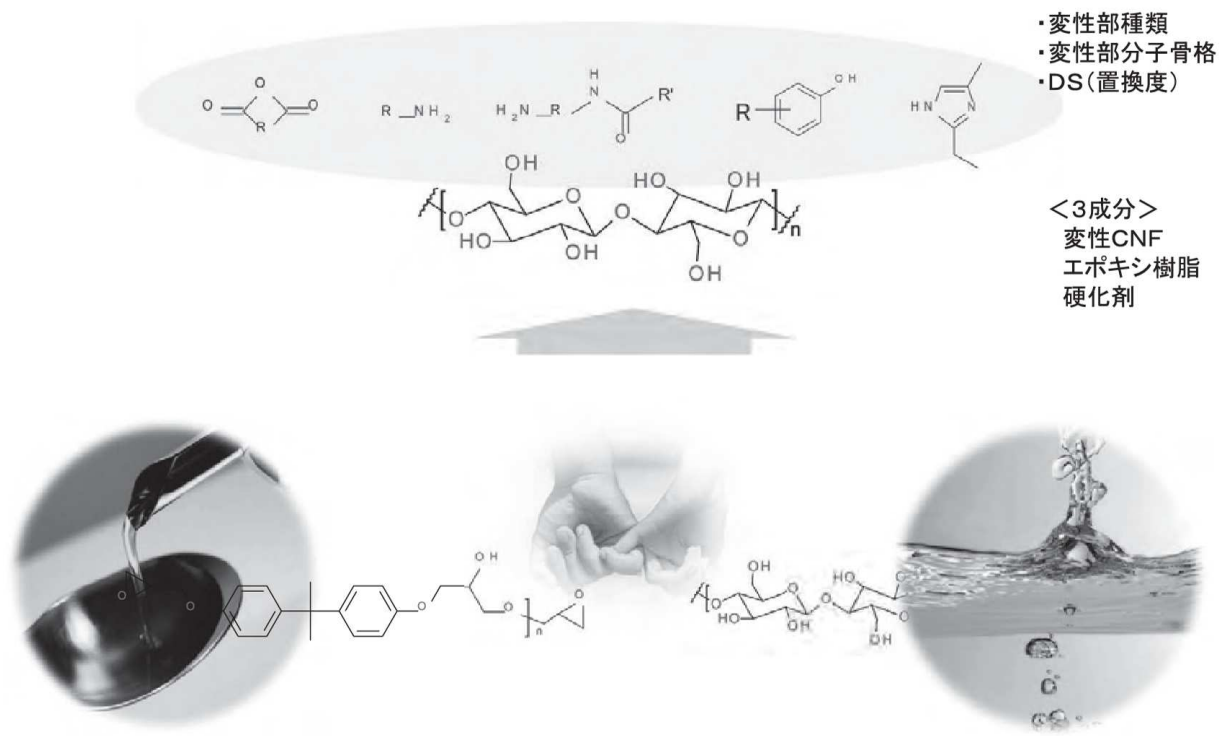
- ・植物細胞の基本骨格
- ・1兆トンの蓄積
- ・持続型資源

<性能>

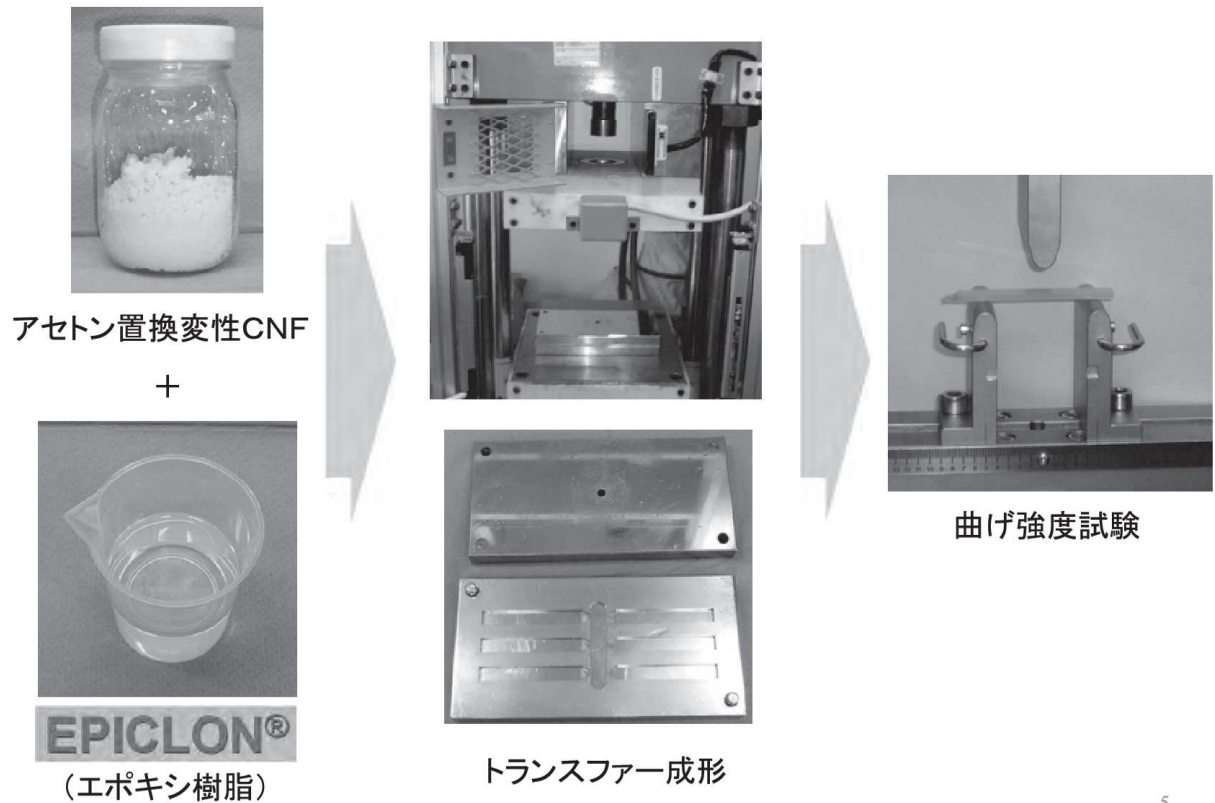
- ・高弾性: 140GPa、高強度: 3GPa
- ・低線熱膨張: 0.1 ppm/k(長さ方向)
- ・高熱伝導性: ガラス相当
- ・軽量: 1.5g/cm³



4. セルロースナノファイバー(CNF)の変性コンセプト



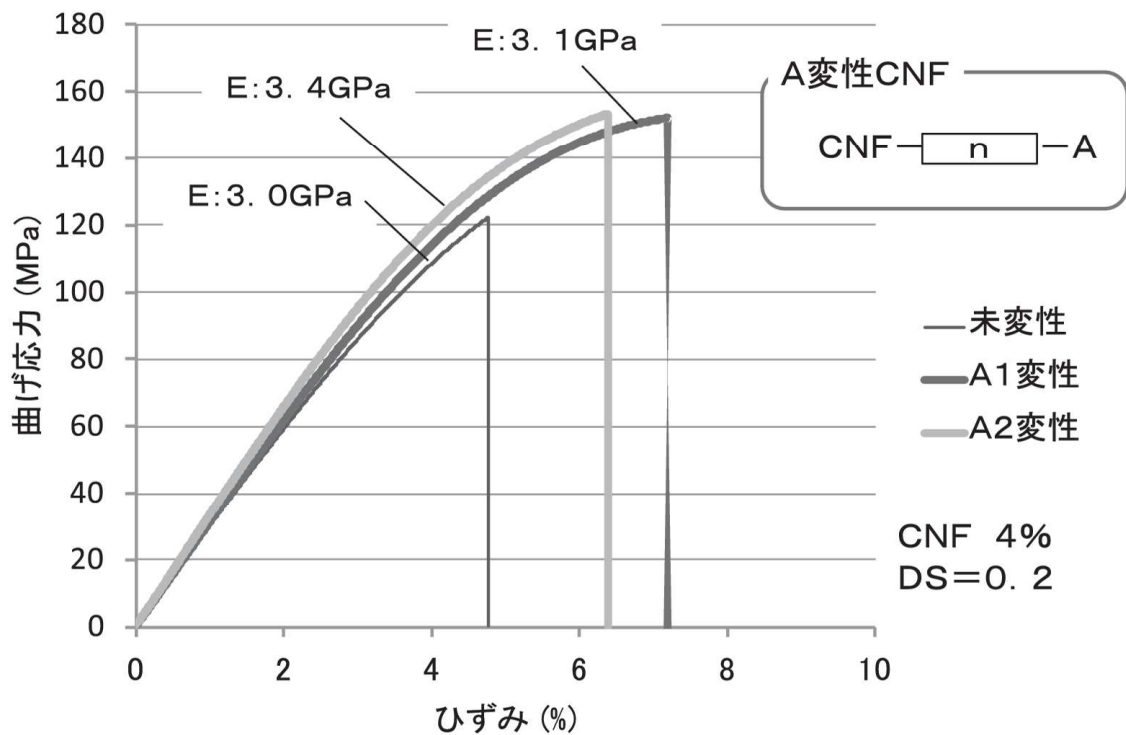
5. CNF低含有成形品での評価



5

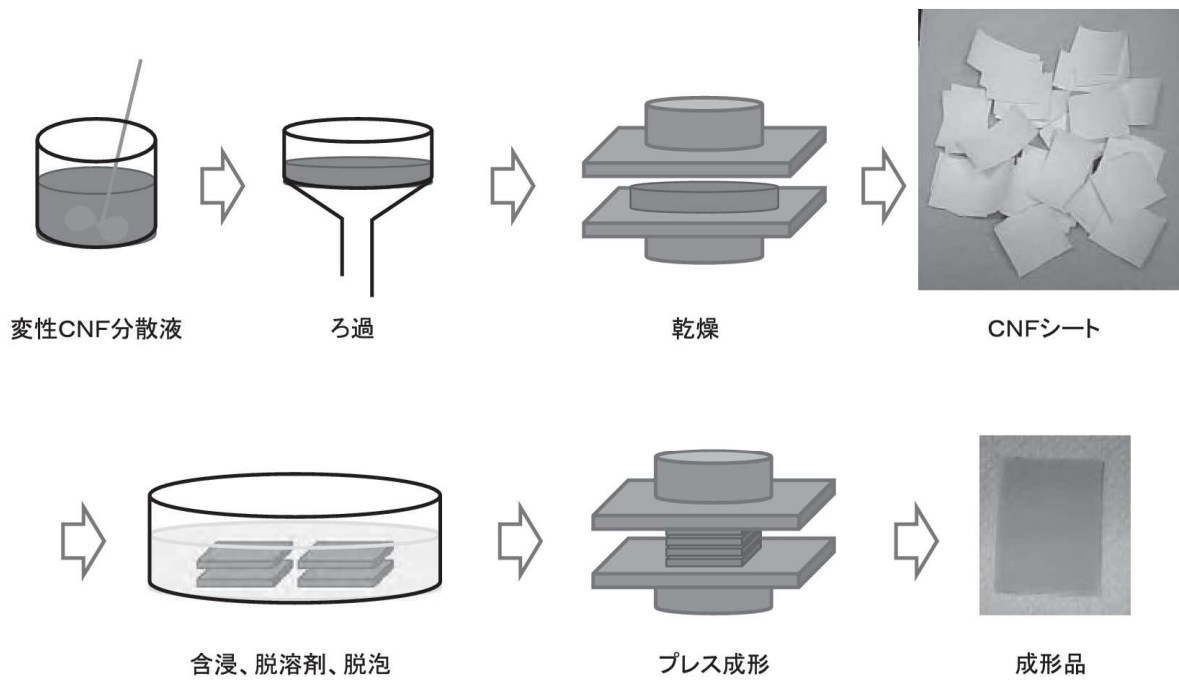
5-1. A変性CNF

図. A変性CNF成形品の曲げ試験



6

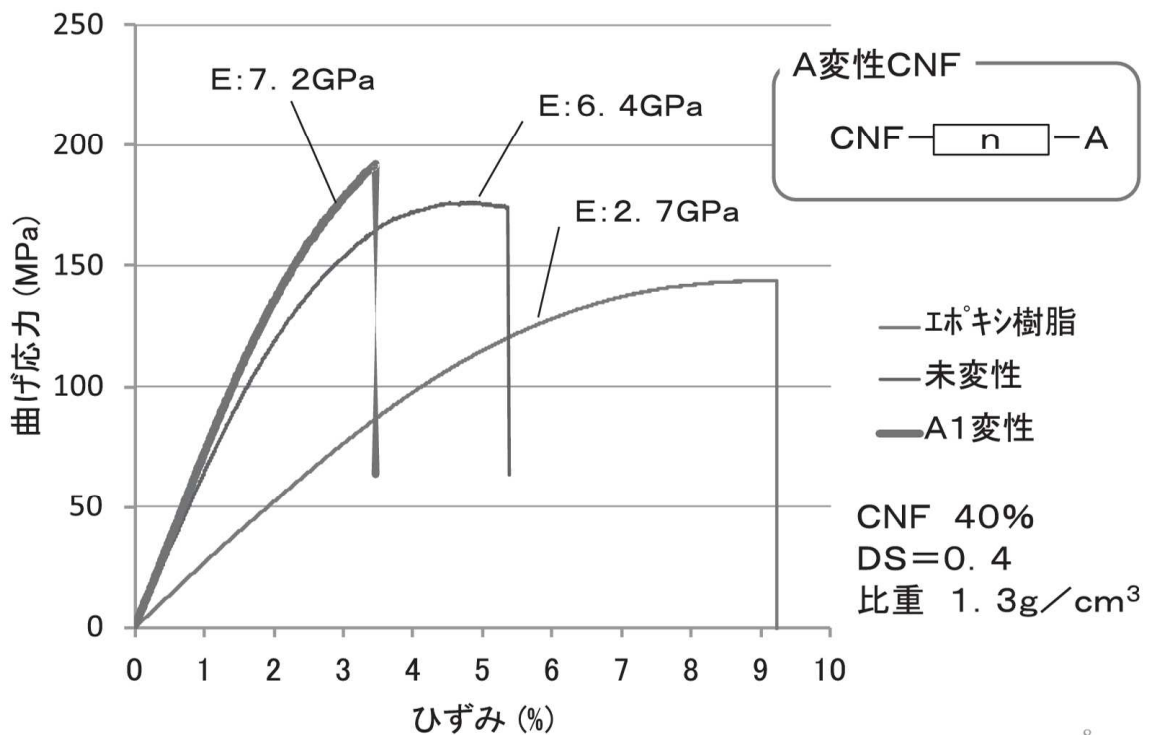
6. CNF高含有成形品での評価



7

6-1. A変性CNF

図. A変性CNF高含有成形品の曲げ試験



8

セルロースナノファイバー染色技術および 染色セルロースナノファイバー／熱可塑 性樹脂複合材料

京都市産業技術研究所
上坂貴宏

セルロース(綿)の染色とは

セルロース(綿)の染色

→綿は多くの染料で染色する事が可能

→染色物の用途により選択

(染め易さ, 堅牢性, 色の鮮やかさ等)

セルロースを染める染料

- 直接染料, 反応染料, バット染料, 硫化染料, ナフトール染料等

セルロース繊維の染色方法を応用して, セルロースナノファイバーへの染色を行う。

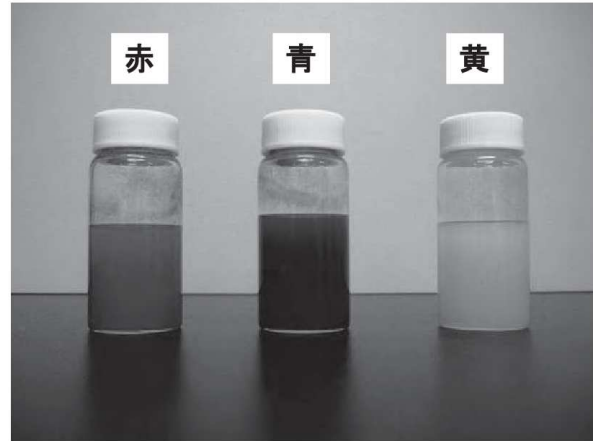
染色CNFの分散液

- 染色方法
 - 反応染料を用いた染色
 - CNFを化学修飾し、その後染料を吸着

染色CNF0.5%分散液



反応染料により染色したCNF



染料の吸着により染色したCNF

染色CNF分散液のブレンド

染色CNF0.5%分散液を任意の割合で混合

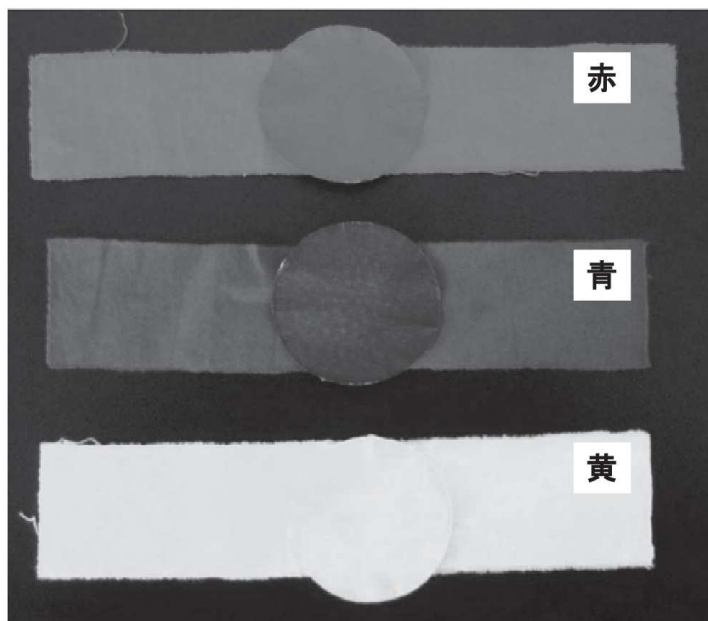
染色CNFの混合により多彩な色表現が出来る。



混合割合(%) 100/0 75/25 50/50 25/75 0/100

生地染色との違い

染色CNFシート：
染色CNF分散液(0.5%)，10ml
染色CNF分散液を吸引ろ過し、
乾燥させてシート化した。



CNFは生地に比べて濃色に染まる

<混練工程> 染色CNF/PP混合物の色調

赤

青

黄



赤+黄

青+黄

赤+青



染色CNF/PPを混合することによって多彩な色表現が可能

染色CNF／PPシートの色相

厚さ:0.5mm



シート化により鮮やかな色彩が得られた

まとめ

- セルロースナノファイバーの染色
 - 染色CNFの混合により多彩な色表現が出来る。
 - 通常のセルロース繊維に比べて濃色に染まる。
- 染色セルロースナノファイバー／熱可塑性樹脂複合材料の作製
 - 均一に着色された複合材料が作製出来た。
 - 染色CNF／PP混合物を組み合わせることによって、多彩な色表現が出来る。

自動車へのセルロースナノファイバー(CNF)材料利用の可能性

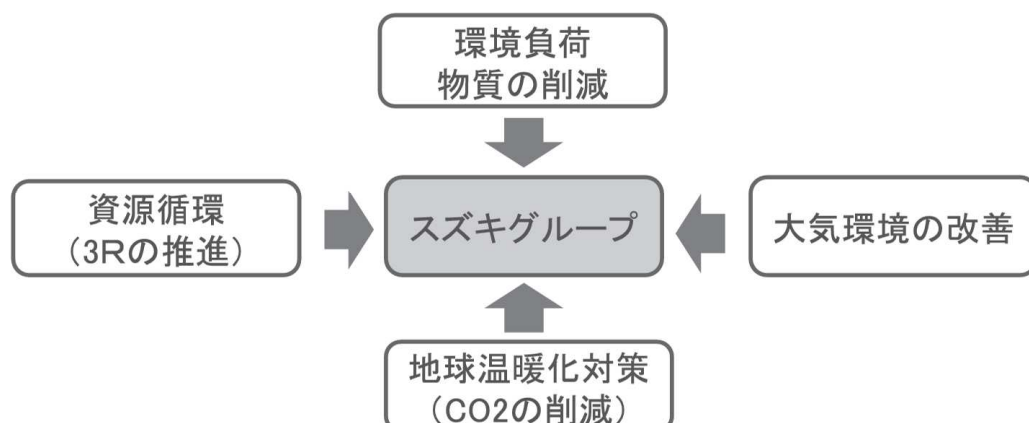
2012年3月12日
スズキ株式会社
開発推進部
宮崎 浩

1. スズキの環境に対する考え方

スズキ地球環境憲章

【環境理念】

美しい地球と豊かな社会を次の世代に引き継いで行くために、一人ひとりの行動が地球の未来を左右する大きな力を持つことを自覚し、地球環境保全に取り組んでいきます。



1. スズキの環境に対する考え方

スズキの環境シンボル

スズキ グリーン



環境技術の搭載



IDLING STOP



IDLING STOP

次世代自動車の開発



SUZUKI

Engineering Division

第200回生存圏シンポジウム 2012.3.12

1. スズキのバイオ素材の取り組み



内装部品



表皮材

将来を見据えて、循環型材料であるバイオマスプラスチックの実用性検証に取り組んでいる

SUZUKI

Engineering Division

第200回生存圏シンポジウム 2012.3.12

2. 自動車用材料としてのセルローズ ナノファイバーへの期待

1) 車体軽量化への期待

燃費向上によるCO₂排出量の削減

①樹脂部品の軽量化

②金属パネルの樹脂化による軽量化



低比重、高剛性、高強度、低線膨張の特性を活用



Engineering Division

第200回生存圏シンポジウム 2012.3.12

2. 自動車用材料としてのセルローズ ナノファイバーへの期待

2) 樹脂部品の無塗装化への期待

環境負荷物質(VOC)の低減、省エネルギー化

リサイクル性の向上、塗装コストの削減



染色CNFの活用



Engineering Division

第200回生存圏シンポジウム 2012.3.12

3. 評価結果に基づく将来性と課題 自動車用の複合材料としての評価結果

項目	CNF強化材	課題
比重	◎	
引張弾性率	○	
引張強度	○	
衝撃強度	△	衝突安全性の低下
耐湿性	△	商品性の低下
耐熱性	○	
寸法安定性	◎	
流動性	△	生産性の低下 外観品質の低下

◎: 特筆に価する性能、○: 満足する性能、△: 課題となる性能

【本プロジェクトへの期待】

- ・CNF複合材料の耐衝撃性改良技術、メカニズム解明
- ・CNF複合材料の分散技術、メカニズム解明
- ・CNF複合材料の連続製造プロセスの確立
- ・原料着色CNF複合材料の開発

自動車部品へのセルロースナノファイバー材料適用

1. 背景
2. バイオ素材に対するデンソーの取り組み
3. 自動車用資材としてのCNFへの期待
4. 評価結果
5. まとめ

株式会社デンソー材料技術部
有機構造材料室
後藤伸哉

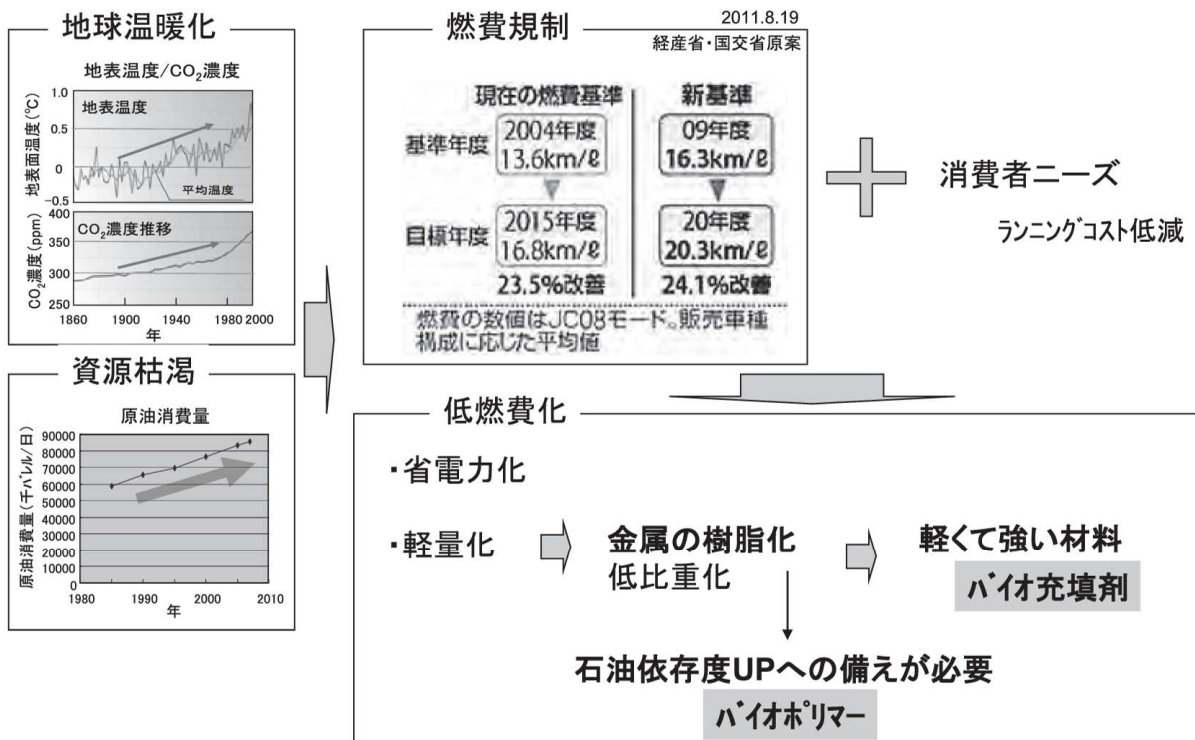
DENSO

材料技術部 有機構造材料室 / 後藤

2012. 3.12

© DENSO CORPORATION All rights reserved.

1. 背景



DENSO

材料技術部 有機構造材料室 / 後藤

2012. 3.12

© DENSO CORPORATION All rights reserved.

2. バイオ素材に対するデンソーの取り組み

バイオマスプラスチックの適用拡大

自動車の内装部品のバイオ化が進んでいる



デンソー部品は
エンジンルーム内
部品が多い

PLAなどの生分解性プラスチックは使いづらい

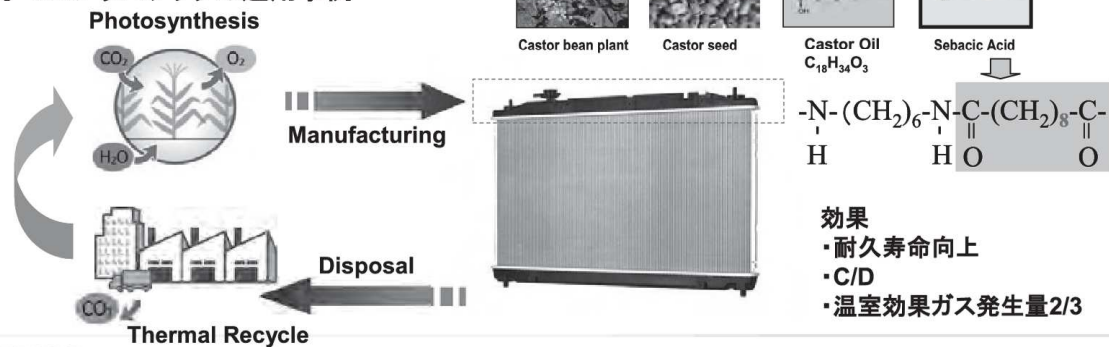
あるべき姿

1. 全ての樹脂を置換え可能な品揃え
(熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂、充填剤)
2. コスト現行同等以下
3. 非可食原料、バイオマス割合100%
4. バイオ素材で金属の樹脂化推進

既存材料の原料のバイオ化

バイオならではの高性能材料開発

バイオマスプラスチックの適用事例



DENSO

材料技術部 有機構造材料室 / 後藤
2012. 3.12

© DENSO CORPORATION All rights reserved.

3. 自動車用資材としてのCNFへの期待

バイオ充填剤の位置づけ

- 低比重、高剛性
- CO2を固定
- × 固体の生育バラツキの影響大
- × 熱分解しやすい



長所を活かしつつ短所をカバー

CNF + オレフィン樹脂

ナノコンポジット : 少量添加で高剛性
・コストミナム
・一段上の剛性

CNFへの期待

バイオPPはPEと比較して製造コスト高
→PPのバイオ化はコスト的に困難

バイオPEの機能向上でPP代替

単純に充填剤量UPは比重UPでNG

バイオPEをCNFで機能向上

高温雰囲気下での高剛性化

DENSO

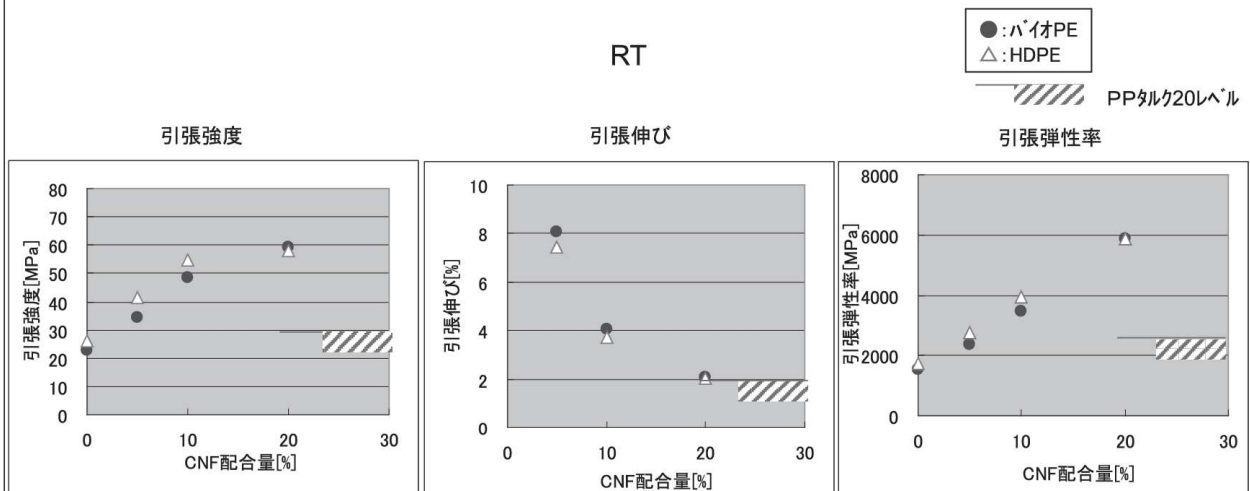
材料技術部 有機構造材料室 / 後藤
2012. 3.12

© DENSO CORPORATION All rights reserved.

4. 評価結果①

バイオPE+CNFの引張特性評価結果

バイオPE: Braskem社 SHA7260 を使用

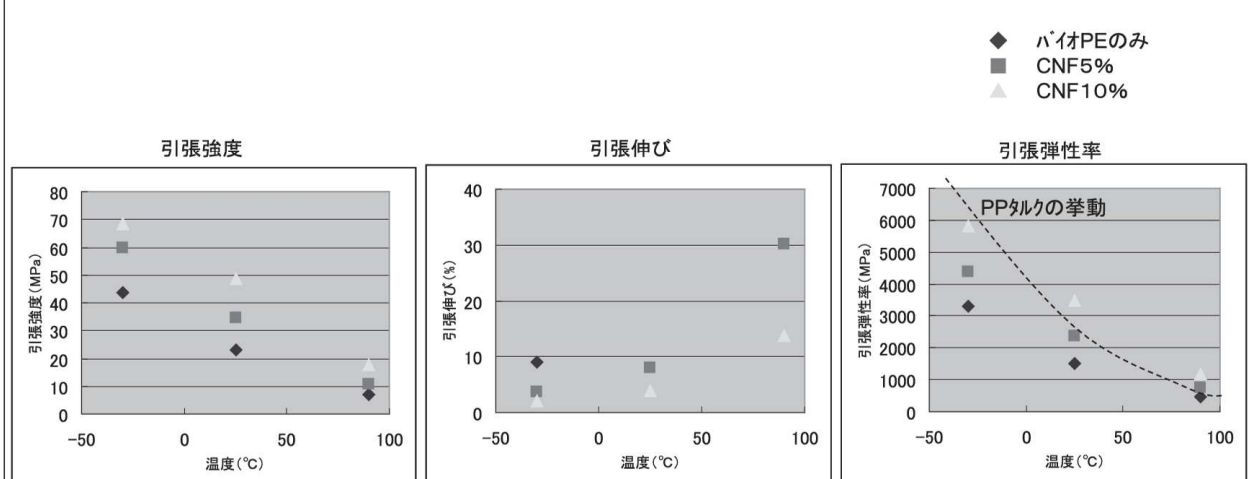


- ・バイオPEと従来材のHDPEは同等物性
- ・CNFの添加量UPで強度・弾性率は向上し、伸びは低下傾向
- ・CNFは10%添加で、PPタルク強化材料の目標値をクリア

4. 評価結果②

バイオPE+CNFの引張特性温度依存性評価結果

バイオPE: Braskem社 SHA7260 を使用

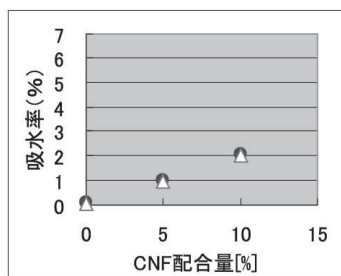
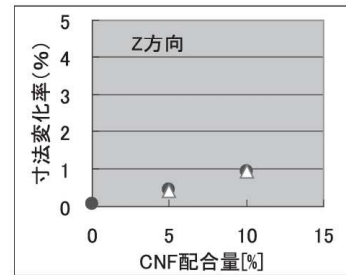
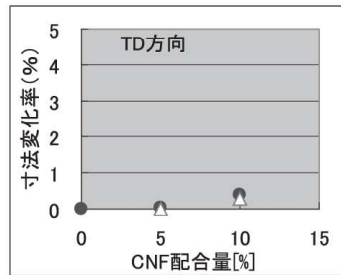
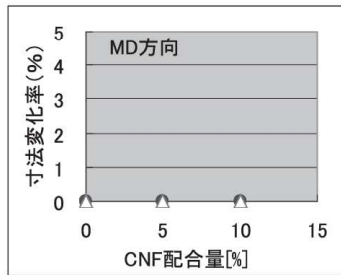


PEのみはrt以上で破断せず

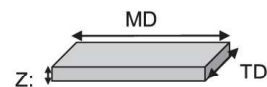
- ・CNF量は温度依存性への影響小
- ・温度依存性はPPタルク強化材料と同傾向

4. 評価結果③

バイオPE+CNFの物性評価結果(吸水率、吸水寸法変化率) 100°C×100h(密閉容器中)



●:バイオPE
△:HDPE



- ・寸法変化率は、 $Z > TD > MD$
- ・CNFの配向の影響有り
- ・吸水率はCNF量とともに増加傾向

5. まとめ

【狙い】

セルロースナノファイバーとバイオPEの組み合わせによる

- ・100%バイオのグリーン材料開発
- ・PEの高剛性化によるPPの置き換え


【評価結果】

- ・剛性はPPのタルク補強材料レベル
- ・物性の温度依存性もPPと同等
- ・吸水による寸法変化あり

【今後の期待】

- ・より低吸水性
- ・低コスト化(加工性も含む)

連絡及び問合せ先:



京都大学生存圏研究所
生物機能材料分野 教授
矢野浩之

京都府宇治市五ヶ庄
電話 : 0774-38-3669
E-mail : yano@rish.kyoto-u.ac.jp



第200回生存圏シンポジウム・第7回バイオ材料プロジェクト

セルロースナノファイバーを用いた高機能でGreenな材料開発
「未来の自動車は“植物”で創る」

要旨集

発行日 2012年(平成24年)3月12日
編集兼発行者 京都大学生存圏研究所