

平成22年度～平成24年度成果報告書

「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」

「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」

平成25年2月

独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構

(委託先)

国立大学法人 京都大学

京都市

三菱化学株式会社

DIC株式会社

王子ホールディングス株式会社

まえがき

自動車は 10%の車体重量軽量化で燃費が 10%向上する。それはエネルギーの消費や炭酸ガスの排出を 10%低減することになる。このことから、内燃機関による自動車だけでなくハイブリット車や電気自動車といったエコカーにおいても車体重量の軽量化は喫緊の課題である。

車体重量の軽量化には、単位重量あたりの強度に優れた樹脂材料の開発と採用が重要であり、樹脂材料のさらなる強度性能向上、用途拡大を目指して、繊維材料による補強が進められている。その中でも、植物繊維をパルプ化し、さらにナノ解繊したセルロースナノファイバー（CNF）は、鋼鉄の 5 倍以上の強度、ガラスの 1/50 の低い線熱膨張を有していることから、マテリアルリサイクル、あるいはサーマルリサイクル容易な低環境負荷の補強用繊維として極めて高いポテンシャルを有している。

本研究開発では、セルロースナノファイバー強化による自動車用部材の高機能グリーン化を目的とし、ナノファイバー／樹脂間の精密界面制御に関する基盤技術開発を、主として 1) セルロースナノファイバーの化学修飾技術開発、および 2) 界面制御用の添加剤開発により行った。また、微細発泡による CNF 補強材料の軽量化や CNF 染色による材着技術の開発等、部材化プロセスの開発も進めた。さらに、アドバイザーとして参画する自動車、自動車部材メーカーに CNF 補強樹脂材料を提供し、自動車メーカーの視点から成形加工性や部材性能の評価を行った。

2 年間の研究期間において、世界で初めてセルロースナノファイバー表面に 20 種類もの官能基を選択的に導入することに成功し、その新規変性 CNF による PP、HDPE の補強効果を系統的に評価することで、CNF と全く相溶性の無い、しかし自動車部材においてもっとも多用されている PP、HDPE 樹脂の CNF 補強について大きな道筋をつけることが出来た。その中で、10%の CNF 添加で HDPE の弾性率を 4.5 倍、引張強度を 2.4 倍にまで向上させることに成功した。自動車部材において重要な線熱膨張係数も 248ppm/k から 47ppm/K まで大きく低下できた。同様の補強効果は PP や PA12、ABS においても得られている。

特筆すべき成果として、HDPE や PP、PA では、射出成型後に、樹脂中に均一分散した変性 CNF の表面からポリマーの結晶ラメラが成長し、CNF をシシとしたシシケバブ構造とポリマーをシシとしたケバブ構造が形成されていることを見出した。このことは、CNF の特性を活かすことでポリマーの結晶構造を制御し、より高機能の材料に変換できることを示すものであり、高分子材料における新たな学術分野を開拓したといえる。同様のシシケバブ構造は本研究で新たに開発した高分子分散剤を CNF 強化樹脂材料に添加するだけでも得られており、CNF 材料の新展開に繋がる成果となっている。また、ナノコンポジットの微細発泡は自動車部材の軽量化の観点から注目されている新しい学術分野であるが、本研究開発で開発した変性 CNF 強化 HDPE の微細発泡により、自動車に多用されている無機フィラー強化 PP と同等の強度特性を、半分の軽さで達成した。セルロースナノファイバーを染色し、そのまま自動車部材を着色、補強する技術も開発した。

一方、実用化の観点からは、化学変性したパルプを二軸押出機で樹脂ペレットと熔融混練して、パルプのナノ解繊と樹脂への均一分散を一工程で行う技術を開発した。得られた複合材料は、ナノ繊維の分散性や物性（引張特性、線熱膨張等）において化学変性 CNF を用いた材料と遜色ない。この技術により

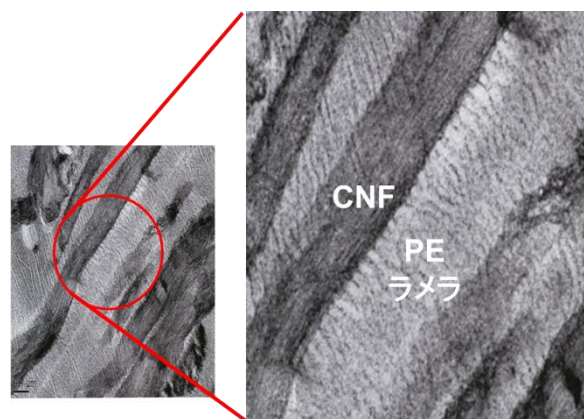


図 セルロースナノファイバー表面からのポリエチレン結晶の成長

コスト増の大きな要因となっていた二軸混練前のパルプのナノ解繊工程が無くなり、セルロースナノファイバー強化樹脂材料の実用化に向けて大きく前進した。本成果を活用し、本プロジェクトへの参加企業は経済産業省の補助事業であるイノベーション拠点整備事業により変性パルプ、変性 CNF 製造用のテストプラントの建設を始めた。

この様なプロジェクトの成果をいち早く事業化に繋げるべく、本研究開発では自動車メーカーや自動車部材メーカーをアドバイザーに迎え、プロジェクトの進行と有機的に連携させサンプル供給を行ってきた。その結果、すでに複数のアドバイザーにおいて、特定の部材を決め、商品化に向けた構造設計、部材テストが始まっている。

この様に、本研究では、2年間という短い期間の間に、多くの研究開発項目において当初の目標を達成するだけでなく、CNF が大型産業素材となる可能性を具体的に示すいくつものブレークスルー技術を生み出すことが出来た。セルロースナノ材料の事業化につながる多くの成果を上げることができた。これもひとえに産官学の研究員が様々な専門性を結集し、集中して研究に取り組んだことによる。彼らのたゆまぬ努力に深く感謝したい。

これまで我が国は、セルロースナノファイバーの構造用途やエレクトロニクスデバイスへの利用、均一なナノファイバーの分離技術において、世界をリードしてきた。しかし、最近では、研究支援体制を整えた北欧、北米の国々に研究面、知財面で追い越されようとしている。中国のキャッチアップの速さも無視できない。一昨年からは、フィンランド、カナダ、米国の主導で ISO 化の議論も始まり、まさに、国家レベルでの競争の様相を呈している。この様な状況を考えると、今後は、積極的な用途開発と共に、セルロースナノファイバーの分離、変性、再構築といったプロセス全体を俯瞰した基盤技術開発を産官学が結集して加速度的に進める必要があるといえる。今、ここで研究開発の歩みを停めてはならない。関係の方々の更なるご指導ならびにご支援をお願いする次第である。

目次

要約	5
Summary	6
1. 研究開発の目的と概要	8
1.1 研究開発の背景	8
a) セルロースナノファイバー	8
b) セルロースナノファイバーに関する研究開発の動向	9
c) 軽量高強度グリーン材料による自動車部材の軽量化	10
1.2 研究開発の目的	13
1.3 研究開発項目	14
1.4 研究開発の体制	15
2. CNF/熱可塑性樹脂の高精度界面制御技術の開発	16
2.1 ポリオレフィン用 CNF 化学変性技術の開発	16
a) CNF の化学変性	16
b) 鎖状脂肪族カルボン酸変性 CNF の PP 樹脂補強効果	18
c) 環状構造及び芳香環を持つ脂肪族カルボン酸変性 CNF の PP 樹脂補強効果	19
d) 脂肪族カルボン酸変性 CNF の HDPE 補強効果	21
e) 種々の官能基導入による耐熱性の変化	22
2.2 樹脂強化用汎用型変性 CNF の開発	24
a) 疎水変性 CNF の特性	24
b) CNF/HDPE 複合材料	24
c) CNF/HDPE 複合材料の耐衝撃性向上	26
2.3 ポリアミド系材料の CNF 強化	30
a) CNF/PA12 複合材料	30
b) CNF/PA11 複合材料	33
2.4 ポリアセタール樹脂の CNF 強化	37
2.5 高分子分散剤の開発	39
a) 高分子分散剤による CNF 表面処理	40
b) 高分子分散剤処理 CNF によるポリオレフィン樹脂強化	41
c) パルプを出発原料とした CNF 強化樹脂複合材料の作製	42

3. CNF/熱硬化性樹脂の高精度界面制御技術の開発	43
4. CNF 強化自動車用樹脂材料部材化プロセスの開発	47
4.1 微細発泡による軽量化	47
a) CNF 強化ポリプロピレン樹脂の発泡成形.....	47
b) 疎水変性 CNF 強化高密度ポリエチレンのバッチ式発泡成形.....	49
c) 疎水変性 CNF 強化 HDPE の超臨界流体を用いた発泡射出成形.....	52
d) 疎水変性 CNF 強化 HDPE の熱膨張性マイクロカプセルによる発泡成形.....	53
4.2 CNF 染色技術の開発および染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の開発.....	55
a) CNF の染色.....	55
b) 染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の作製.....	56
c) 染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の物性評価.....	57
d) 染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料（色見本）の作製.....	57
e) 染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料（黒およびモノトーン）の作製.....	58
4.3 化学修飾パルプを用いた CNF 強化自動車用樹脂材料部材化プロセスの開発	60
a) 変性パルプ/HDPE のコンパウンディング	60
b) コンパウンディング条件の検討.....	62
4.4 自動車部材用化学変性 CNF 実用化技術の開発	66
a) 二軸押出機の大型化に伴う留意点の整理.....	66
b) 汎用型二軸押出機による試作.....	66
c) 汎用型二軸押出機による試作.....	67
d) 汎用型二軸押出機による試作.....	67
e) PP 樹脂複合材料での量産試作.....	68
5. 事業化に向けた関連特許の調査及び分析.....	69
6. 成果	79
総括.....	84

要約

本研究開発では、セルロースナノファイバー強化による自動車用部材の高機能グリーン化を目的とし、ナノファイバー／樹脂間の精密界面制御に関する基盤技術開発を、1) セルロースナノファイバーの化学修飾技術開発、2) 界面制御用の添加剤開発、により行った。さらに、アドバイザーとして参画した自動車メーカーに CNF 補強熱可塑性樹脂コンパウンド等を必要量提供し、自動車メーカーの視点から成型加工性や性能評価を行った。主な研究開発成果は、下記の通りである。

1. セルロースナノファイバー表面に 20 種類もの官能基を選択的に導入することに成功し、その新規変性 CNF による PP、HDPE の補強効果を系統的に評価した。10%の CNF 添加で HDPE の弾性率を 4.5 倍、引張強度を 2.4 倍にまで向上させることに成功した。また、自動車部材において重要な線熱膨張係数を 248ppm/k から 47ppm/K まで大きく低下できた。同様の補強効果は PP や PA12、ABS においても得られた。

2. HDPE や PP、PA において、樹脂中に均一分散した変性 CNF の表面から射出成型後にポリマーの結晶ラメラが成長し、CNF をシシとしたシシケバブ構造とポリマーをシシとしたケバブ構造が形成されることを見出した。CNF の特性を活かすことでポリマーの結晶構造を制御し、より高機能の材料に変換できることを示すものといえる。同様のシシケバブ構造は、本研究開発で開発した高分子分散剤を未変性 CNF 強化樹脂材料に添加するだけでも得られた。

3. エポキシ樹脂硬化システムへの CNF 組み込みに成功。5wt%の CNF 添加で弾性率は 1.2 倍まで増加した。樹脂と CNF の直接結合が可能になったことで、今後、更なる性能向上が期待される。

4. 変性 CNF 強化 HDPE の微細発泡により、自動車に多用されている無機フィラー強化 PP と同等の強度特性を半分の軽さで達成した。

5. セルロースナノファイバーを染色し、樹脂と複合することで自動車部材を着色しながら補強する技術を開発した。

6. 化学変性したパルプを二軸押出機で樹脂ペレットと熔融混練して、パルプのナノ解繊と樹脂への均一分散を一工程で行う技術を開発した。得られた複合材料は、ナノ繊維の分散性や物性において化学変性 CNF を用いた材料と遜色ない。本技術を基に CNF 強化樹脂材料製造プロセスのスケールアップに成功した。

Summary

Development of high performance green nanocomposites for automotive parts by cellulose nanofibers reinforcements.

Fundamental technology to improve the interphase between cellulose nanofibers (CNF) and matrix resins such as high density polyethylene (HDPE), polypropylene (PP) and epoxy resin was developed for the use of cellulose nanofibers to reinforce automotive plastic parts. The project consists of three parts: 1) development of technology for the chemical modification of cellulose nanofibers; 2) development of compatibilizers for interphase control and 3) development of technology for the production of chemically modified cellulose nanofibers reinforced plastics. In parallel, CNF-reinforced plastic compounds were supplied to automotive companies who joined this project as advisers and these automotive companies supplied evaluations. The results were as follows:

1. Accurate control of the surface of cellulose nanofibers by chemical modification

More than 20 types of functional groups were introduced onto the surface of the CNF. The addition of 10wt% chemically modified CNF increased the Young's modulus and the tensile strength of HDPE 4.5 times and 2.4 times, respectively. The polymer dispersants synthesized by the ATRP method effectively improved the mechanical properties of the CNF/HDPE composites. TEM observations revealed that a CNF shish/PE kebab structure as well as a HDPE shish/HDPE kebab structure were generated during injection molding of the composites. The CNF were successfully incorporated into the epoxy-resin-curing system. Although the increase in Young's modulus was 20% upon the addition of 5wt% CNF, further improvement of the mechanical performance can be expected since direct bonding between the CNF and the resin is possible.

2. Foaming of cellulose nanofibers reinforced plastics using super critical carbon dioxide

The foaming behavior of CNF-reinforced PP/HDPE by supercritical carbon dioxide was studied. The incorporation of chemically modified CNF was found to decrease the average bubble radius and increase the number of bubbles because of an increase in the storage modulus of the composites in the melt state. The foamed CNF/HDPE composites were found to have the same Young's modulus as PP/10wt% talc composites at a density of 0.5 g/cm³.

3. Diversification of the polymer matrix for CNF composites

CNF composites consisting of bio-polyamide (PA11) and ABS (acrylonitrile butadiene styrene copolymer) were found to have improved mechanical properties upon solid state pulverization. The PA11 composites containing 10wt% CNF without chemical treatment had a 1.7 times higher Young's modulus and 1.5 times higher bending strength than neat PA11. The ABS matrix composites had a 1.5 times higher Young's modulus than neat ABS at a fiber content of 10wt%.

4. Development of a production process for cellulose nanofibers reinforced plastics.

Chemically modified wood pulp that enabled nanofibrillation and uniform dispersion in HDPE and PP during melt compounding was developed. The nanocomposites produced by this process had the same performance as those produced by chemically modified CNF.

5. Dyeing of CNF and the fabrication of dyeing CNF / thermoplastic resin composites

General dyeing techniques for cotton fibers and fabrics were applied to the cellulose CNF. The obtained CNF color was good and the composites combined readily with the colored CNF and a polyolefin, which created a novel ambience. This cannot be achieved using classic pigment materials. Coloring and reinforcement of plastic materials are thus attained simultaneously when using the colored CNF.

6. The establishment of a sample supply system

A system for supplying CNF-reinforced plastic compounds to the automotive companies that participated in this project as advisers has been established.

1. 研究開発の目的と概要

本研究開発は、ポリオレフィン樹脂やポリアミド樹脂、エポキシ樹脂などのプラスチックを、高強度・低熱膨張のセルロースナノファイバー (CNF) で補強し (図 1)、自動車用高機能樹脂部材を製造するための基盤技術開発を、京都大学に集中研を置き、京都大学生存圏研究所、化学研究所、京都市産業技術研究所、王子ホールディングス(株)、三菱化学(株)、DIC(株)、星光 PMC(株)の共同で行った。

トヨタ車体 (株)、日産自動車 (株)、スズキ (株)、(株)デンソー、パナソニック (株)、日本ペイント (株)、(株)日本製鋼所がアドバイザーとして参画し、大学、公設試、製紙会社、化学会社の産官学・異分野垂直連携で確固たるサプライチェーンを構築しながら、商品力のある高機能化グリーン部材の開発を目指した。

1.1 研究開発の背景

a) セルロースナノファイバー

セルロースナノファイバーは、植物細胞の基本骨格物質であるセルロースマイクロフィブリルあるいはそれが数本束となったセルロースマイクロフィブリル束の総称で (図 1 および図 2)、鋼鉄の 1/5 の軽さで、その 5 倍以上の強度、ガラスの 1/50 の線熱膨張係数を有するスーパーナノ繊維である。木材等、植物資源の 50%以上を占めるほぼ無尽蔵の持続型資源でありながら、ナノファイバーレベルまでの解繊コスト、ナノファイバー故の取り扱いの難しさなどから、これまで工業的利用はほとんどなされていない。しかし、近年、低炭素社会の早期実現に向けて、新規の低環境負荷ナノ材料として、北欧や北米で、急速に研究が活発化している。

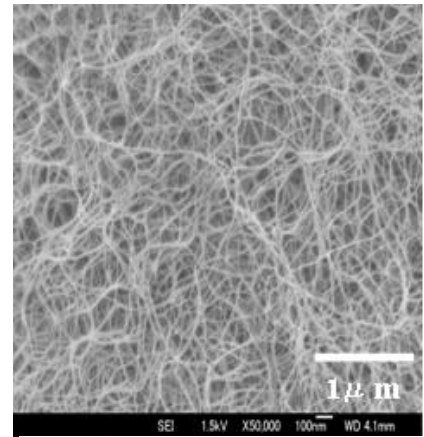


図 1 木材細胞壁中のセルロースナノファイバー束

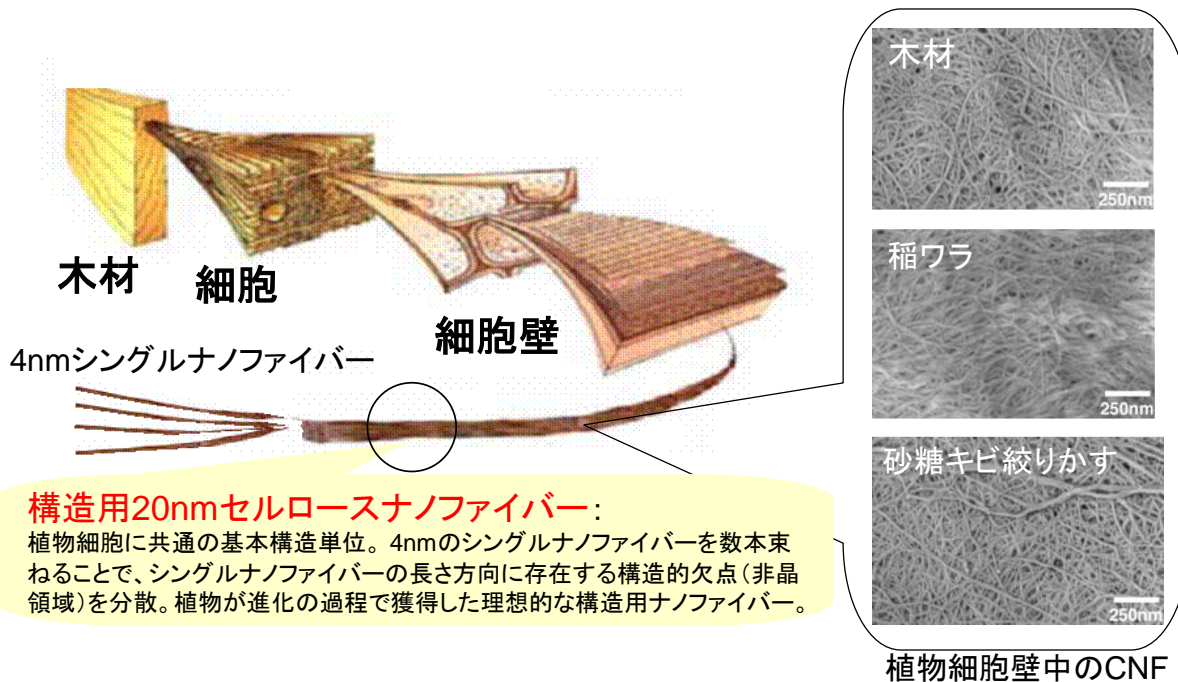


図 2 構造用セルロースナノファイバー

b) セルロースナノファイバーに関する研究開発の動向

トロント大学、Mohini 教授によれば、ナノセルロース（セルロースナノファイバー、セルロースナノクリスタルの総称）の研究グループ数は2003年の時点では世界中で10にも満たなかった。それが、2007年には北米だけで30以上になり、2010年には200に達し、現在では世界中で約2000ものグループが何らかの形でナノセルロース材料に関する研究に関わっているという。米国の調査機関 FutureMarkets, Inc.の調査では、論文数も2004年以降、急激に増えている（図3）。

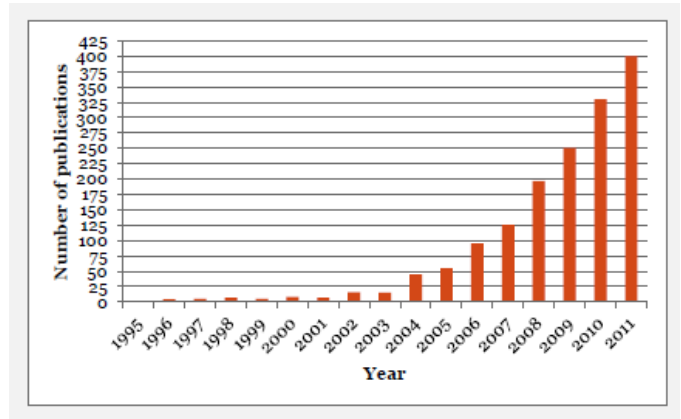


図3 ナノセルロース研究の動向 Future Market

世界の主要な研究拠点について図4に示す。

多くが北米、北欧に集中しているが、中国も多額の研究資金が複数の大学に投入されており研究が急激に活発化しており、今後の動きが見逃せない。

フィンランドとスウェーデンは、ともに豊富な森林資源を有し、紙・パルプ産業が国の基幹産業である。両国は、セルロースナノファイバーの高いポテンシャルにいち早く注目し、3年間の予備的研究を共同で行った後、フィンランドは2008年2月に、また、スウェーデンは2009年の2月に、それぞれ独立して10年間、5,000万ユーロ（当時の換算レートで約70億円）の大型プロジェクトを立ち上げた。森林資源を石油資源代替とすべく、木材からのセルロースナノファイバーやリグニンの分離、その化学変性、再構築技術の開発に最先端の技術を駆使して取り組んでいる。カナダでは、3年ほど前から国や州政府の全面的な支援、資金提供のもと、ナノセルロースの供給ならびに用途特許の確保に向けた体制づくりを戦略的に進めてきた。

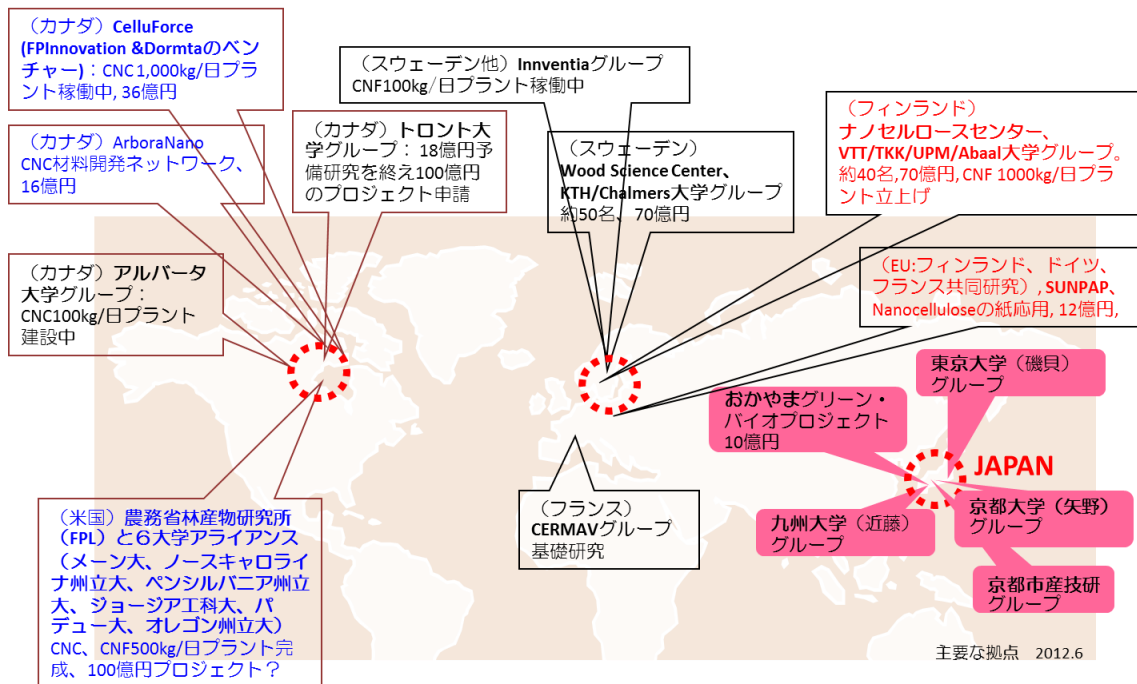


図4 世界の主要なナノセルロース研究拠点

林産物研究所と紙パルプ研究所が統合してできた **FPIInnovation** という研究機関がリードして、セルロースナノクリスタルの製造プラント（日産 1 トン）を、1 年半の建設期間を経て **2013 年 1 月** に完成させた。**36 億円** の経費はカナダ政府およびケベック州政府から出資されている。また、**2011 年** から **ArboraNano** という **FPIInnovation** 主導の組織が、**15 億円** の資金（政府 **7.5 億円**、民間 **7.5 億円**）を基にナノセルロース材料の用途開発に関し **25** の研究プロジェクトを採択し、推進している。

一方、アメリカは、政府資金により農務省林産物研究所が、メイン大学、ペンシルバニア大学、等、**7 大学** とアライアンスを組んで、ナノセルロース材料の実用化に取り組んでいる。農務省林産物研究所やメイン大学にセルロースナノファイバーやナノクリスタル製造プラントを完成させ、企業に供給することで用途開発を積極的に進めている。

フィンランドも概ね同様の状況で、ナノセルロースの製造と並行して、その利用に関する研究を **SUNPAP** というドイツやフランスの企業、研究機関との **EU** プロジェクトにおいて展開している。この様に川上と川下が連携して動くことで、今後、北米、北欧から多くの特許が出てくることと思われる。現在、日本は、ナノセルロース材料の研究では、北米、北欧に負けていないが、将来的にはこれらの特許により日本企業は大変厳しい状況に置かれるものと推察される。持続的バイオマス資源に基づく高機能グリーン材料による我が国産業基盤の強化、海外展開支援を行う上で、待ったなしの状況といえる。

セルロースナノ材料の事業化において、川上からの材料供給体制強化を第 1 の柱、川下側の用途開発を第 2 の柱とすれば、それをつなぐ第 3 の柱がセルロースナノ材料の国際標準化である。昨年カナダ、米国、フィンランドの主導で北米紙パルプ技術協会（**TAPPI**）を核にセルロースナノ材料の国際標準化に向けた活動が始まった。ナノ材料を扱う **ISO TC229** におけるナノセルロース作業部会設置の提案である。米国、カナダ、フィンランドの研究機関が共同で提案するナノセルロース国際標準化の枠組みには、**1)** すべての原料からナノセルロースを含有する製品までのセルロースナノ物質(**Nanoscale objects**)を含む、**2)** ナノセルロースおよびナノセルロースを含有する製品の全てのサプライチェーンとその製造から廃棄を含む、**3)** ナノセルロースおよびナノセルロースを含有する製品の研究開発、加工、輸送、ハンドリング、試験および評価において、ナノスケールであるか否かに関わらず、関連する事象、プロセスおよび装置を含む、としている。その中で、カーボンナノチューブやフラーレン、ナノクレイといった **TC229** で議論されている他のナノ物質と同様に、「用語・命名法」、「計測・キャラクタリゼーション」、「健康・安全・環境」、「材料規格」について議論がなされている。

c) 軽量高強度グリーン材料による自動車部材の軽量化

京都大学矢野らは、セルロースナノファイバーで強化した軽量高強度グリーン材料による自動車部材の軽量化、それによる自動車の燃費向上が、二酸化炭素の固定と排出削減の両面から革新的な温暖化対策につながると考え、**2008**（平成 **20**）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」を自動車材料やバイオプラスチック関連の研究者とともに行った。本調査では、**1)** 自動車の軽量化技術、部材に対する要求性能、**2)** 自動車用バイオ材料に対する市場ニーズ、**3)** バイオ材料における物性到達範囲やその実現に向けた技術シーズ、その先に求められる未来技術、等について調査、整理した。調査結果は以下の様にまとめられる。

1) 自動車保有台数は **2030 年** までに現在の倍の台数、すなわち **14 億台** になると予想される。

2) **2030 年** で内燃機関による自動車が約 **6 割** を占めると予想されることから、温暖化ガス削減に直結する自動車燃費の向上は不可欠である。

3) 自動車燃費の向上は、動力システムの改良とともに車体重量の軽量化でもたらされる。車体重量の10%軽量化で、燃費を10%向上できることから(図5)、現行の内燃機関による自動車だけではなくハイブリット車や電気自動車といった、いわゆるエコカーにおいても車体重量の軽量化は喫緊の研究開発課題である。

4) 車体重量の軽量化には、単位重量あたりの強度に優れた材料の開発が重要である。現時点では、高強度化鋼鉄、軽量高強度アルミニウム合金、軽量樹脂材料の開発と採用である。

5) 金属材料は比強度、信頼性の点で優れているが、樹脂材料は成型・加工性に優れ、多くの部品を一体成型(モジュール化)できることから、部品数の削減による軽量化が図られる。これは生産性の向上においても有利である(図6)。

6) 樹脂材料においては、環境、資源保証の観点から、石油ベースからバイオベースへの転換が求められており、これまで構造用プラスチックとしてはポリ乳酸を中心に検討が進められてきた。しかし、ポリ乳酸は、エステル結合を有するため耐久性に課題が残る。また、結晶化に時間がかかり、自動車用樹脂材料の主要な成型技術である射出成型において、1分1台というタクトタイムを満たすことが難しい。

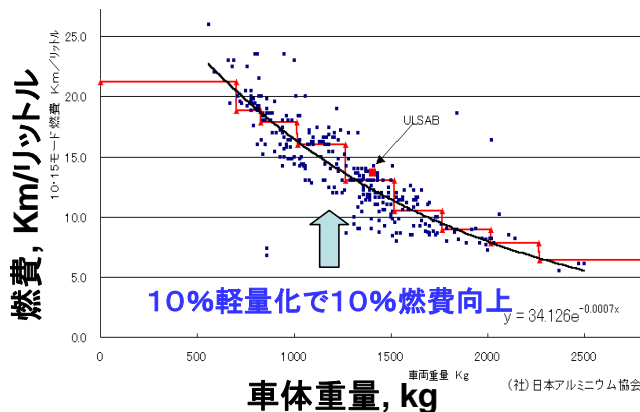


図5 車体重量と燃費の関係(ガソリン乗用車) (2003年10月、(社)日本アルミニウム協会資料)



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樹脂の射出成型品。将来はバイオPP, PEに。

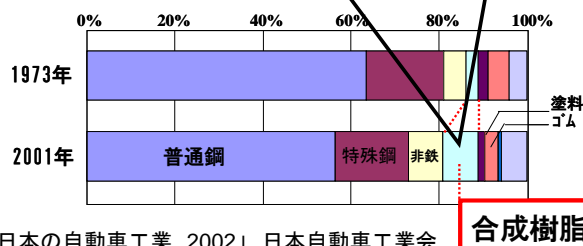


図6 自動車部材のプラスチック化は生産性向上と軽量化に貢献

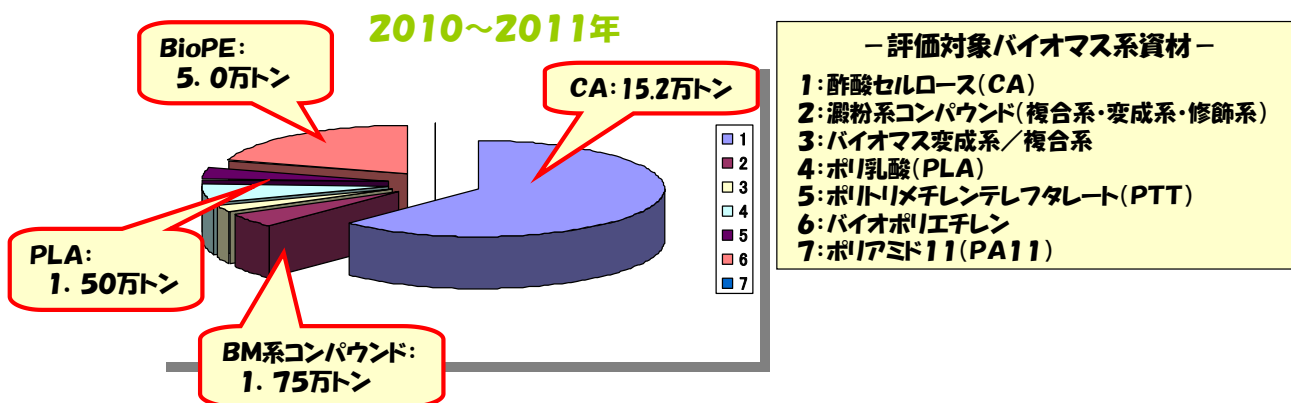


図7 バイオマスベースプラスチックの市場予測

7) 2009 年から、バイオエタノールやバイオエチレンから PP (ポリプロピレン樹脂) や PE (ポリエチレン樹脂) といった自動車用汎用樹脂を製造する動きが活発化している (図 7)。例えば、バイオ PE の生産量は 2011 年にはポリ乳酸の 3 倍以上 (5 万トン) に達する見込みである。世界的なバイオエタノール製造増加が後押しとなり、今後は PP や PE を軸に樹脂原料のバイオベースへの転換が一層加速すると思われる。すなわち、プラスチックのグリーン化は、多くの産業利用実績と豊富な技術蓄積を有している汎用樹脂を中心に急速に展開するといえる。

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	○	×	×	×

セルロースナノファイバー (CNF)
 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

8) グリーン化樹脂材料のさらなる性能向上、用途拡大には、繊維材料による補強が有効である。自動車用材料としては、ガラス繊維や炭素繊維による強化 (繊維補強) 樹脂が実用化されている。特に、ガラス繊維強化材料は強度特性、衝撃特性に優れ、多くの自動車部材に導入されている。炭素繊維強化材料は、金属材料を凌駕する優れた強度特性を有しており、すでに自動車のプロペラシャフト等に実用化されている。しかし、ガラス繊維は、燃えないために強化材料はサーマルリサイクルが困難である (図 8)。我が国の埋め立て処理地がすでに飽和状態にあることから、その多用は環境負荷、リサイクルコストの増加につながる。また、炭素繊維は難燃材料であり、価格に加えリサイクルに関する課題も残されている。

図 8 樹脂補強用高強度繊維の比較

以上から、高機能化グリーン部材とは、植物系繊維等でバイオベース汎用樹脂を強化したリサイクル容易な軽量・高強度部材であるといえる。しかし、通常の植物繊維補強では破壊の起点が多く存在し、ガラス繊維補強に匹敵する強度が得られない。これに対して、植物繊維をパルプ化し、さらにナノ解繊したセルロースナノファイバー (CNF) は、軽量で、鋼鉄の 5 倍以上の強度、ガラスの 1/50 の低い線熱膨張を有していることから、補強用繊維として極めて高いポテンシャルを有しているといえる (図 8)。

1.2 研究開発の目的

京都大学矢野らが NEDO エコイノベーション推進事業において、セルロースナノファイバー材料の強度特性や線熱膨張係数、複合材料理論から、2020 年を目途にしたセルロースナノファイバー補強樹脂材料の到達物性、自動車軽量化のポテンシャルを推測し、図 9 に示す結論を得た。このことから、本研究では、セルロースナノファイバー強化による自動車用部材の高機能グリーン化を目的に、ナノファイバー/樹脂間の精密界面制御に関する基盤技術開発を、1)セルロースナノファイバーの化学修飾技術開発、2) 界面制御用の添加剤開発により行った。

さらに、自動車構造用樹脂材料では、求められる材料特性が、加工性、生産性も含め部位ごとに異なり、繊維率や樹脂の選択や変性を含む材料設計を実際の部材加工品において特性バランスを考えながら行う必要があることから、日本を代表する自動車メーカー、自動車部材メーカー等、7社をプロジェクトのアドバイザーに加え、CNF 補強熱可塑性樹脂コンパウンド等を複数回提供し、自動車メーカーの視点から成型加工性や部材の性能評価を行い、それらを基盤技術開発に順次フィードバックした。

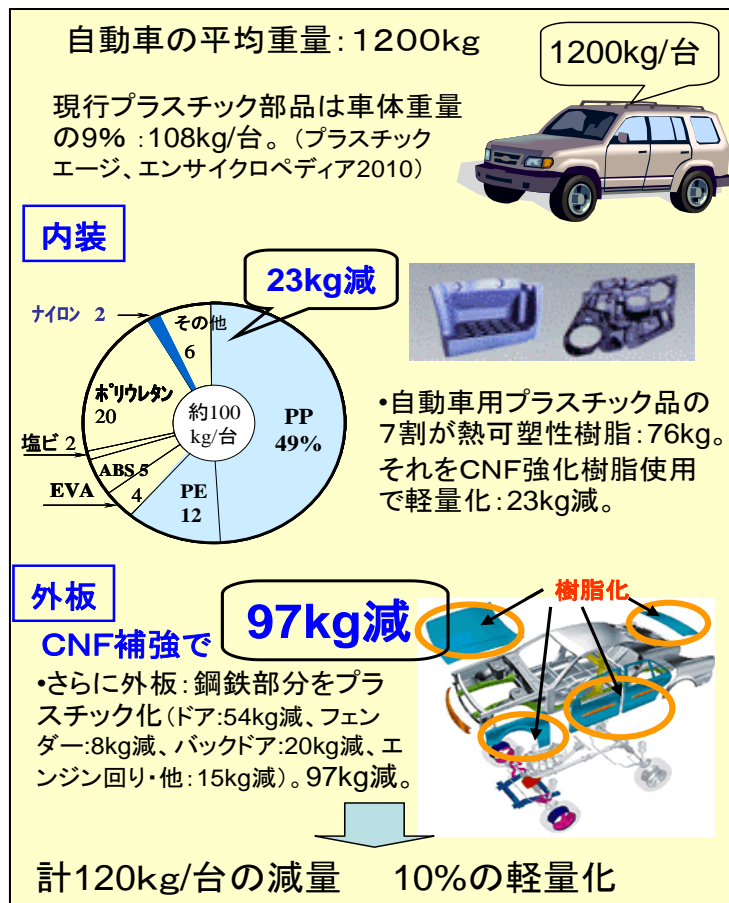


図 9 CNF 補強樹脂による車体軽量化 (2030 年、温暖化ガス削減効果 : 42 万トン/年)

1.3 研究開発項目

研究開発項目[1] 「CNF/熱可塑性樹脂」の高精度界面制御技術の開発

- ・化学修飾による界面制御

ポリプロピレン樹脂・ポリエチレン樹脂・ポリアミド樹脂を対象にセルロースナノファイバー（CNF）/熱可塑性樹脂の高精度界面制御に関する基盤技術開発を CNF の化学修飾により実施する。

- ・添加剤の開発

ポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂を対象に CNF/熱可塑性樹脂の高精度界面制御に関する基盤技術開発を添加剤の開発により実施する。

以上の成果を複合して、CNF/熱可塑性樹脂に関する基盤技術開発を実施する。

研究開発項目[2] 「CNF/熱硬化性樹脂」の高精度界面制御技術の開発

- ・化学修飾による界面制御

エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を対象に CNF/熱硬化性樹脂の高精度界面制御に関する基盤技術開発を CNF への化学修飾により実施する。

- ・高分子精密重合による界面制御

エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂を対象に CNF/熱硬化性樹脂の高精度界面制御に関する基盤技術開発を高分子精密重合により実施する。

以上の成果を複合して CNF/熱可塑性樹脂に関する基盤技術開発を実施する。

研究開発項目[3] CNF 強化自動車用樹脂材料部材化プロセスの開発

- ・微細発泡による軽量化

ポリプロピレン樹脂（PP）、ポリエチレン樹脂（PE）を対象に微細発泡に関する基盤技術を超臨界二酸化炭素法により開発する。

- ・CNF 染色技術の開発および染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の開発

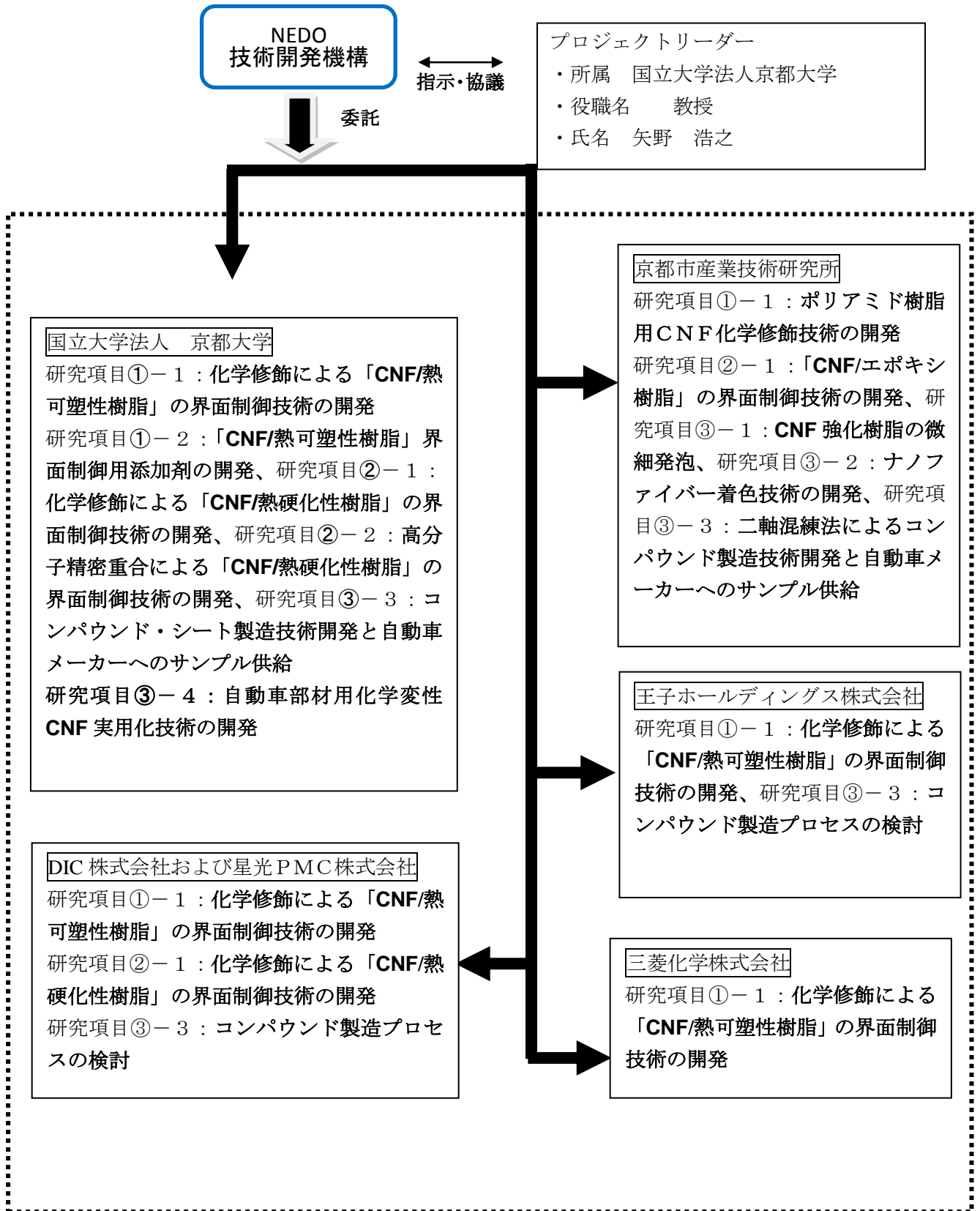
CNF の染色および染色 CNF と熱可塑性樹脂との複合化に関する基盤技術を綿（セルロース）に対する種々の染色方法を基に開発する。

- ・CNF 強化自動車用樹脂材料部材評価
- ・自動車部材用化学変性 CNF 実用化技術の開発

アドバイザーへのサンプル供給と評価

研究項目[1]～[3]の成果を逐次取り込みながら改良した CNF 補強樹脂コンパウンドやシートモールドイング材料をアドバイザーである 6 社の自動車メーカーおよび自動車部材メーカーに必要量提供し、メーカーの視点から成型性や成型体の物理特性の評価を受け、材料設計にフィードバックすることにより、自動車用樹脂材料部材製造に関する基盤技術開発を実施した。

1.4 研究開発の体制



2. CNF/熱可塑性樹脂の高精度界面制御技術の開発

本研究では、主としてポリプロピレン樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリアミド樹脂といった熱可塑性樹脂を対象にセルロースナノファイバー (CNF) /熱可塑性樹脂の高精度界面制御に関する CNF の化学変性技術の開発を行った。

2.1 ポリオレフィン用 CNF 化学変性技術の開発

a) CNF の化学変性

CNF の化学変性は CNF の水酸基を利用するが、その変性の手法としては、化学試薬による改質 (例えばアルカリ処理)、水素結合による吸着を利用した表面改質、CNF の水酸基の表面改質、すなわち CNF 誘導体の調製などがある。特に後者の CNF 誘導体の調

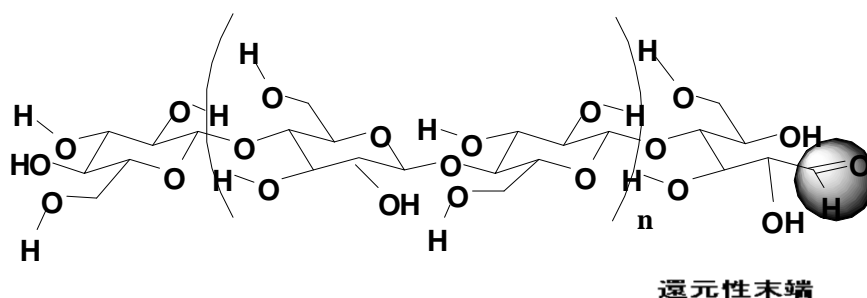


図 10 セルロースの構造

製では、6 位の 1 級水酸基と 2、3 位の 2 級水酸基のエステル化またはエーテル化により多種多様な官能基の導入が可能であり化学変性の多様性を提供する (図 10)。また、その時 1 級、2 級水素の反応性の違いを考慮すると官能基を主として 1 級水酸基に導入するといった分子設計も可能である。また、CNF の水酸基以外の官能基として還元性末端のアルデヒド基も誘導体調製の対象となり、水中でも進行するカルボニル試薬の攻撃が可能である点は大きな特長である。

CNF の化学変性でキーになる点は“表面改質”である。すなわち CNF の物理的特性 (高次構造に由来する強度、低線熱膨張率) を保持しつつ、官能基導入により CNF の表面物性を有効に変化させるには表面化学変性に限定することが肝要である。セルロース誘導体の調製では反応時の膨潤状態により反応様相が変化する。すなわち、セルロース繊維の膨潤程度は、ミセル間膨潤 (ミセルとは結晶領域を意味する)。一有限ミセル膨潤 (例えば、アルカリ処理などで X 線回折図が変化する一無限ミセル内膨潤へと進み、最後の膨潤状態での化学変性は、溶解状態での反応であり均一系での反応となる。従来のセルロース誘導体の調製では、誘導体の均一性を考慮し、均一系の反応 (最も一般的な実験室レベルでは LiCl/DMAc 系) が望まれるが、CNF の化学変性では、最も不均一な条件での変性が望まれることになる。すなわち CNF の凝集を避け (良溶媒は水)、膨潤を阻止する (トルエンなどの貧溶媒) という矛盾を含む。実用的には CNF の表面化学変性ではセルロースを溶解させるエネルギーが不要で、試薬の使用量も少なく限定される点は有利ともいえる。

CNF の表面疎水化はポリプロピレンなどの疎水性マトリクスとの複合化の際きわめて重要な表面改質となる。化学変性の方法としては種々の方法が考えられるが、今回はその反応の簡便さ、導入できる官能基の多彩さなどからエステル化による変性を行った。バクテリアセルロースのアセチル化の例はあるものの CNF の化学変性の例は極めて少ない。CNF のエステル化では脱水法が特に大きな問題となる。すなわちセルロース原料の機械的処理によって得られた CNF は親水性ゲル状態であり、その 95%以上が水である。しかも、その濃度は遠心分離によっても容易には上げることが出来ず、また凍結乾燥する

と凝集を起こし容易には再分散できない。そこで今回は CNF の分散性が高い N-methylpyrrolidon (NMP) に CNF 懸濁液を入れ加熱脱水する方法で CNF 脱水 NMP 懸濁液を得た。CNF には針葉樹漂白クラフトパルプ (NBKP) を機械的に解繊した CNF を用いた。CNF 懸濁液にピリジンと種々の酸塩化物を加え室温または加温条件で反応させることにより、種々の鎖状脂肪族カルボン酸 (分岐の有無を含む) および環状構造及び芳香環を持つ脂肪族カルボン酸 CNF エステルを調製した。(図 11、図 12)

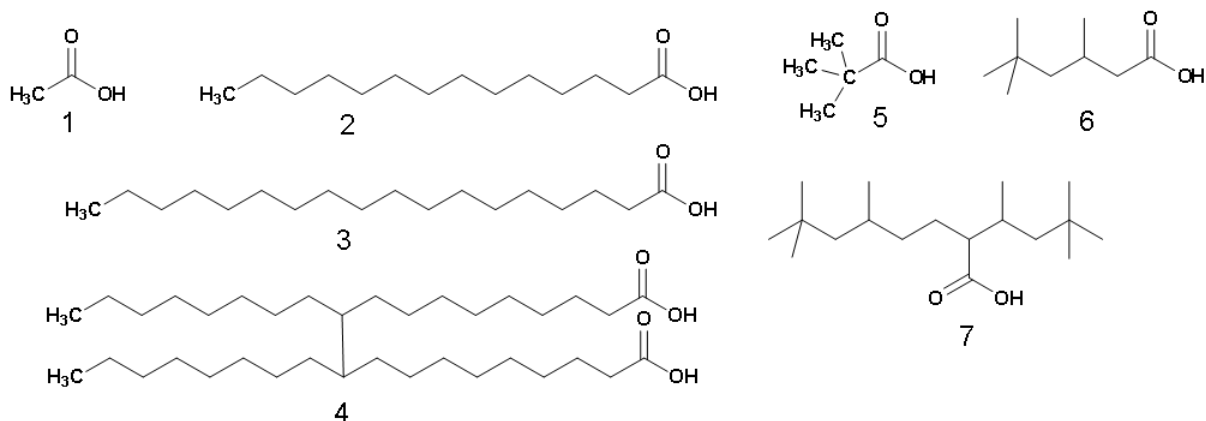


図 11 合成した鎖状脂肪カルボン酸 CNF の構造

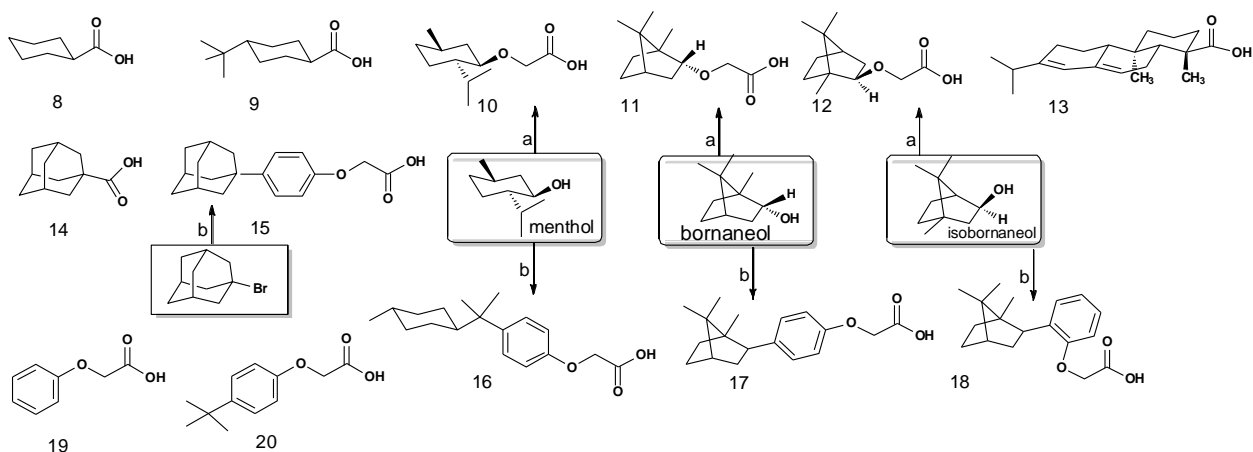


図 12 合成した環状構造及び芳香環を持つ脂肪族カルボン酸 CNF の構造

CNF の置換度 (DS: degree of substitution) は無水グルコース残基あたりの置換基の数を表す。よって、 $0 \leq DS \leq 3$ となる。エステル化は良好に進行し、DS は時間と共に大きくなるが一定のレベルで収束し、その値は試薬の使用量に依存した。また $DS=0.55$ 以下では天然セルロースー I 型 X 線回折図は変わらないが、それ以上になると変化が見られた。

一方、SEM 観察では、 $DS=0.55$ 以下ではその形態は不変であるが、徐々に変化し、 $DS=1.92$ では完全に消失した。すなわち、CNF の表面エステル化は $DS=0.55$ 以下に抑えることが肝要である。

また DS が 0.3 を下回るとその表面化学変性による疎水性の付与が十分でなくやはり補強物性が十分に出ない。このことから、今回の種々の変性では $DS=0.4$ で行った。

b) 鎖状脂肪族カルボン酸変性 CNF の PP 樹脂補強効果

上述した変性 CNF をポリプロピレン (PP) 樹脂と熔融混練により複合化した後、射出成型により 1mm 厚さのダンベル試験片を作成し、インストロン万能試験機を用いて引張試験を行った (図 13)。また、樹脂中での CNF 分散状態について X 線 CT 装置 (SKY Scan 1172: TOYO Corporation) による観察を行った。装置の分解能は 700nm である。

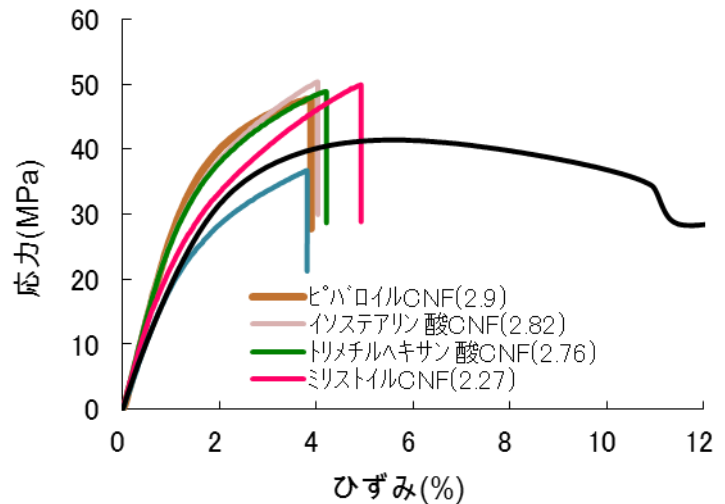


図 13 CNF 強化 PP 樹脂の強度特性

弾性率と X 線 CT 像を図 14 に示す。

鎖状脂肪族カルボン酸として 3、5、

5-トリメチルヘキサン酸 CNF(6)、イ

ソステアロイル CNF(7)、ピパロイル CNF(5)、ミリストイル CNF(2)、ダイマー酸 CNF(4)を PP と複

合化することにより PP 樹脂単独の弾性率が 1.83 であるのに対し 1.1 倍から 1.6 倍の向上が見られた。また、弾性率は分岐構造のある変性 CNF の方が高い傾向を示したが、X 線 CT での観察によると分岐構造のある変性 CNF の方が分散性に優れているとはいえず、単に疎水化しマトリックスとの相溶性、分散性が向上させれば達成しうるものではないことを示している。

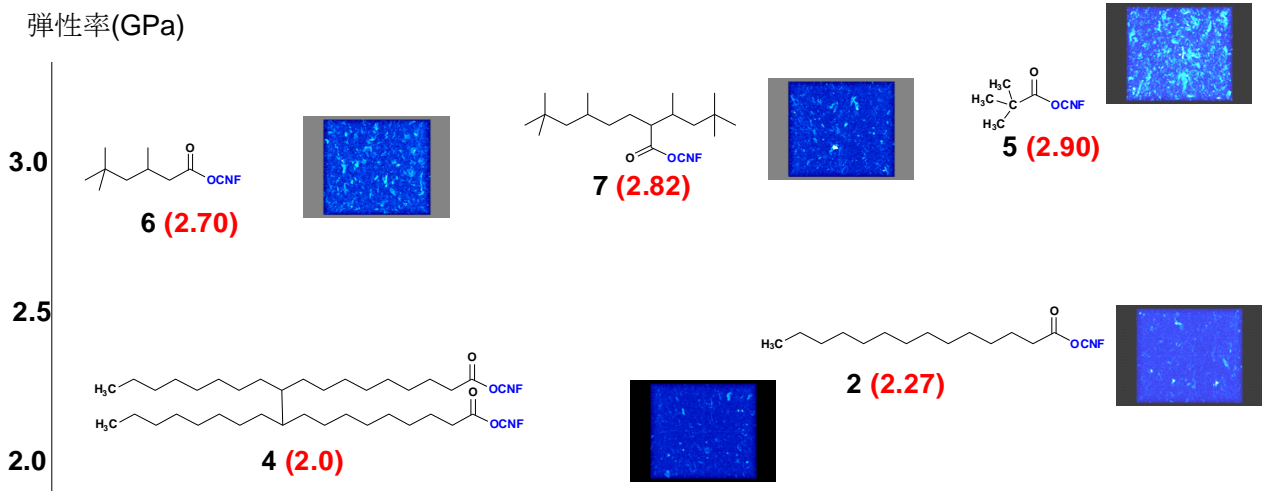


図 14 CNF 強化 PP 樹脂の構造と弾性率、分散性の関係

c) 環状構造及び芳香環を持つ脂肪族カルボン酸変性 CNF の PP 樹脂補強効果

環状構造及び芳香環を持つ脂肪族カルボン酸 CNF としてボルナンフェノキシ酢酸 CNF(17)、メンチルフェノキシ酢酸 CNF(16)、アダマンタンカルボン酸 CNF(14)、アダマンチルフェノキシ酢酸 CNF(15)、デヒドロアビエチン酸 CNF(13)、t-Bu シクロヘキサカルボン酸 CNF(9)、o-ボルナンフェノキシ酢酸 CNF(18)、メントキシ酢酸 CNF(10)、t-Bu フェノキシ酢酸 CNF(20)、ボルネオキシ酢酸 CNF(11)、シクロヘキサカルボン酸 CNF(8)、イソボルネオキシ酢酸 CNF(12)、フェノキシ酢酸 CNF(19)を PP と複合化することにより PP 樹脂単独の弾性率に対し 1.4 倍から 2.0 倍の向上が見られた (図 15、図 16)。

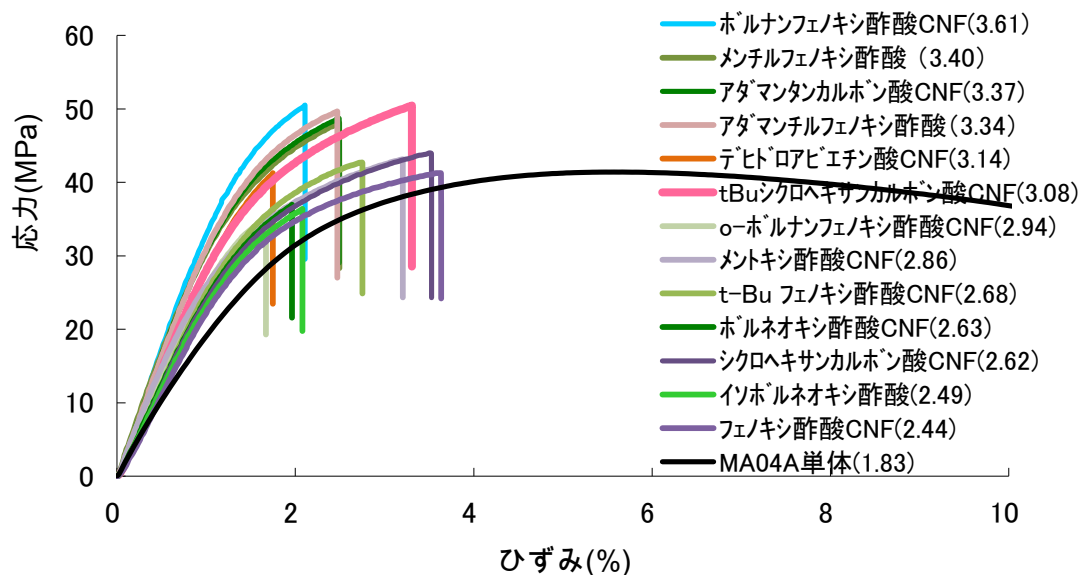


図 15 CNF 強化 PP 樹脂の強度特性

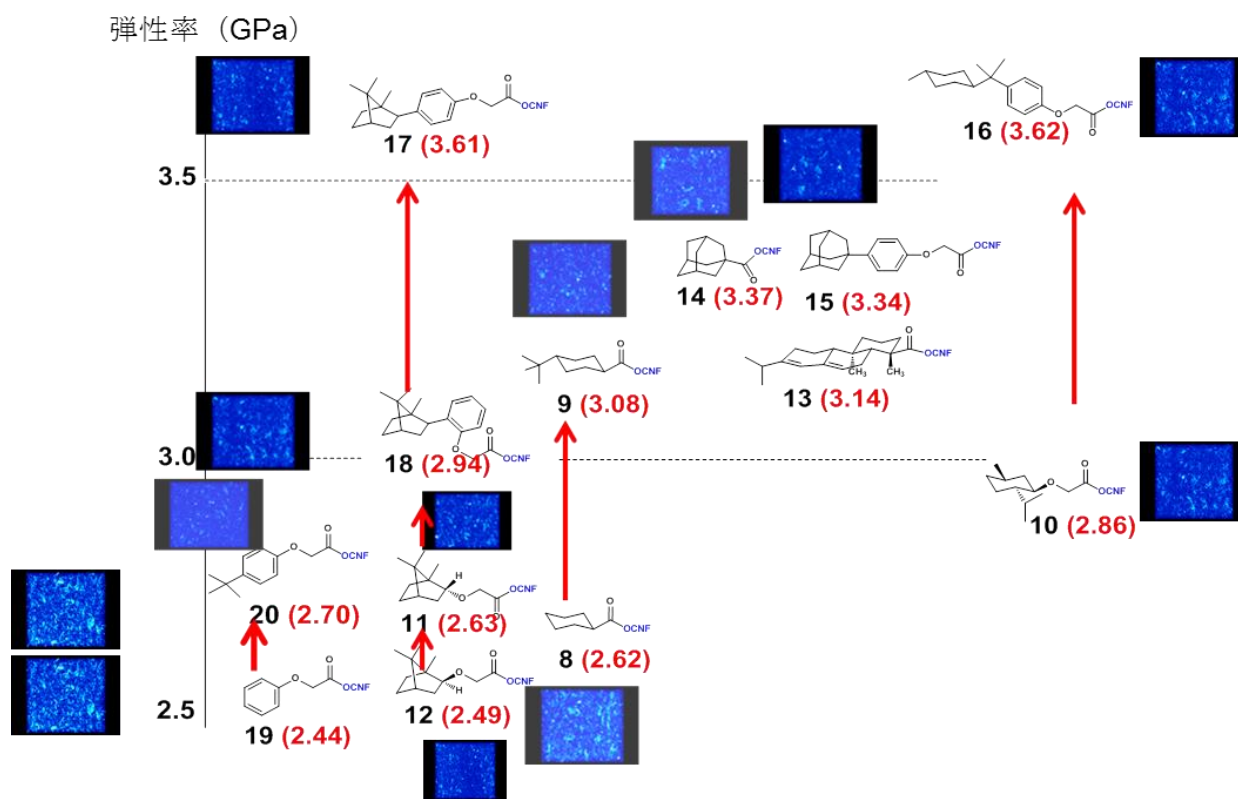


図 16 CNF 強化 PP 樹脂の構造と弾性率、分散性の関係

岐鎖があると高い傾向を示す他、環状構造、ビスシクロ環、トリシクロ環の導入、芳香環の導入により著しく向上することが明らかになった。また導入官能基の *p*-、*o*-やアキシャル、エクソトリアル等立体構造異性もその補強効果に大きく影響していることがわかる (図 17)。

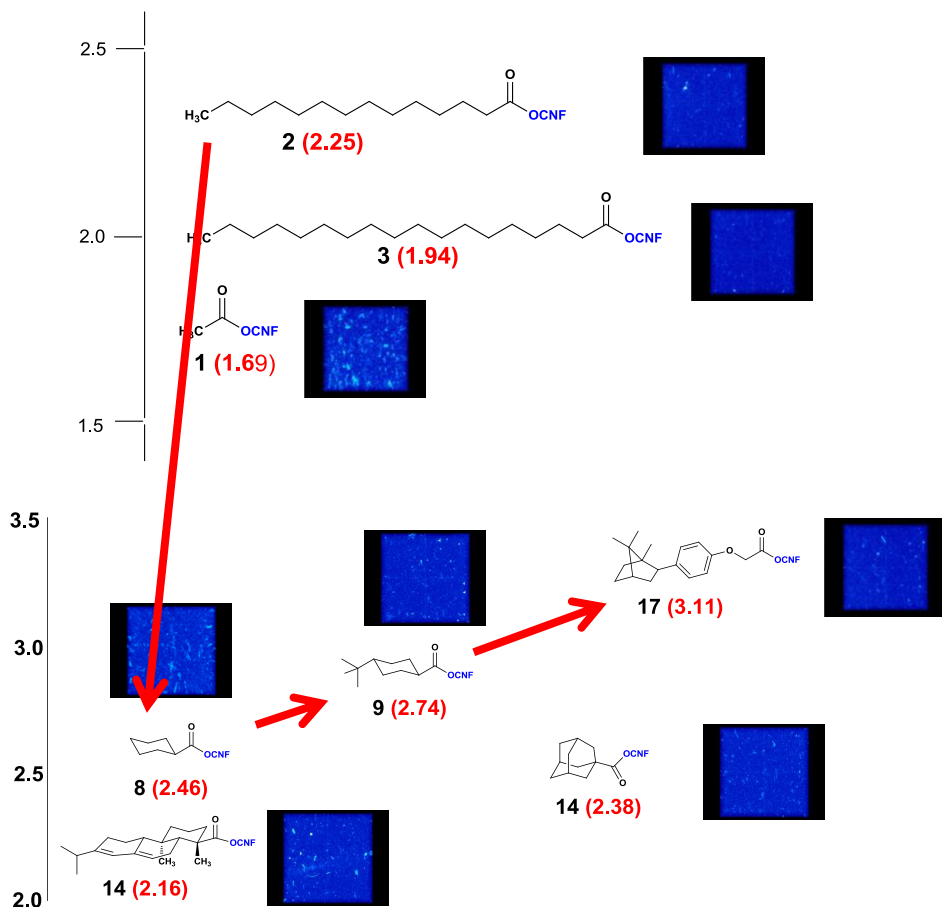


図 17 CNF 強化 PP 樹脂の構造と弾性率、分散性の関係

これらの結果は、弾性率の向上は、単にマトリックスとの相溶性だけでなく官能基の大きさや形状にも左右されることを示す (2.3 で述べるシシケバブ構造にも大きく関係するものと思われる)。CNF に導入される官能基の構造とその熱可塑性樹脂に対する補強効果の関係は完全に解明されたわけではなく、今後の検討により大きく物性を上げる可能性を持っているものと思われる。

以上、このカルボン酸変性 CNF によるポリプロピレン樹脂の補強により繊維率 10%において比重 0.95 以下の条件下で目

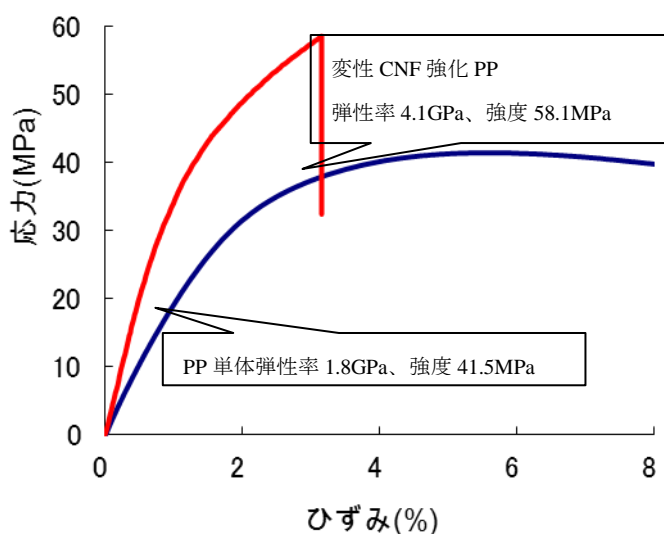


図 18 CNF 強化 PP 樹脂の強度特性

標とした弾性率 3.5GPa、引張強度 60MPa に対して弾性率は目標値を上回る 4.1GPa を、引張強度は目標値とほぼ等しい 58.1MPa を達成した (図 18)。

d) 脂肪族カルボン酸変性 CNF の HDPE 補強効果

上述した変性 CNF を高密度ポリエチレン (HDPE) 樹脂と熔融混練により複合化した後、射出成型により 1mm 厚さのダンベル試験片を作成し、インストロン万能試験機を用いて引張試験を行った。

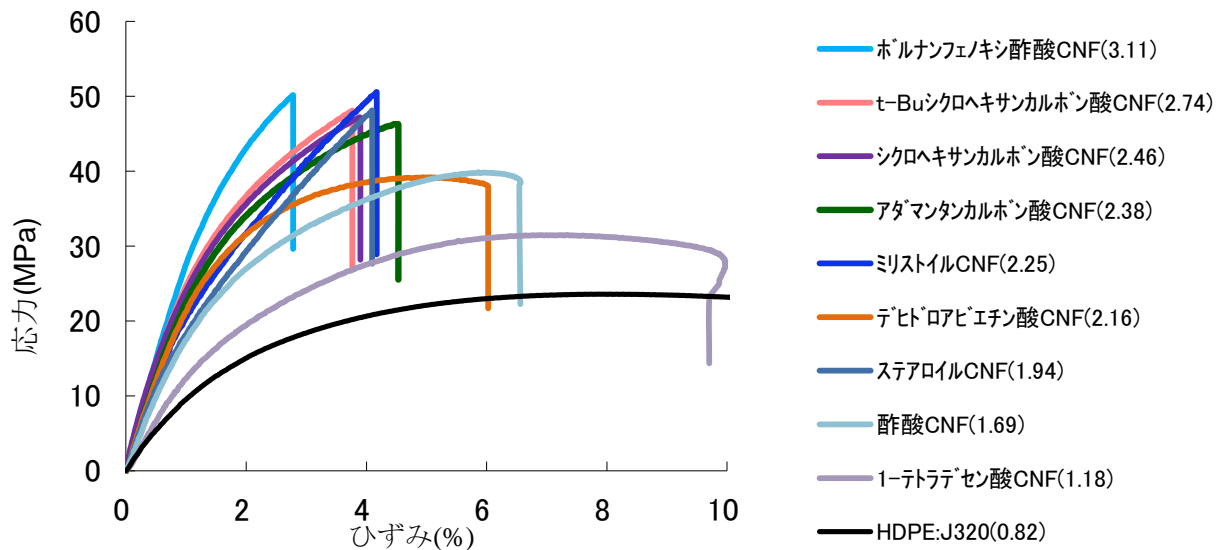


図 19 CNF 強化 PE 樹脂の強度特性

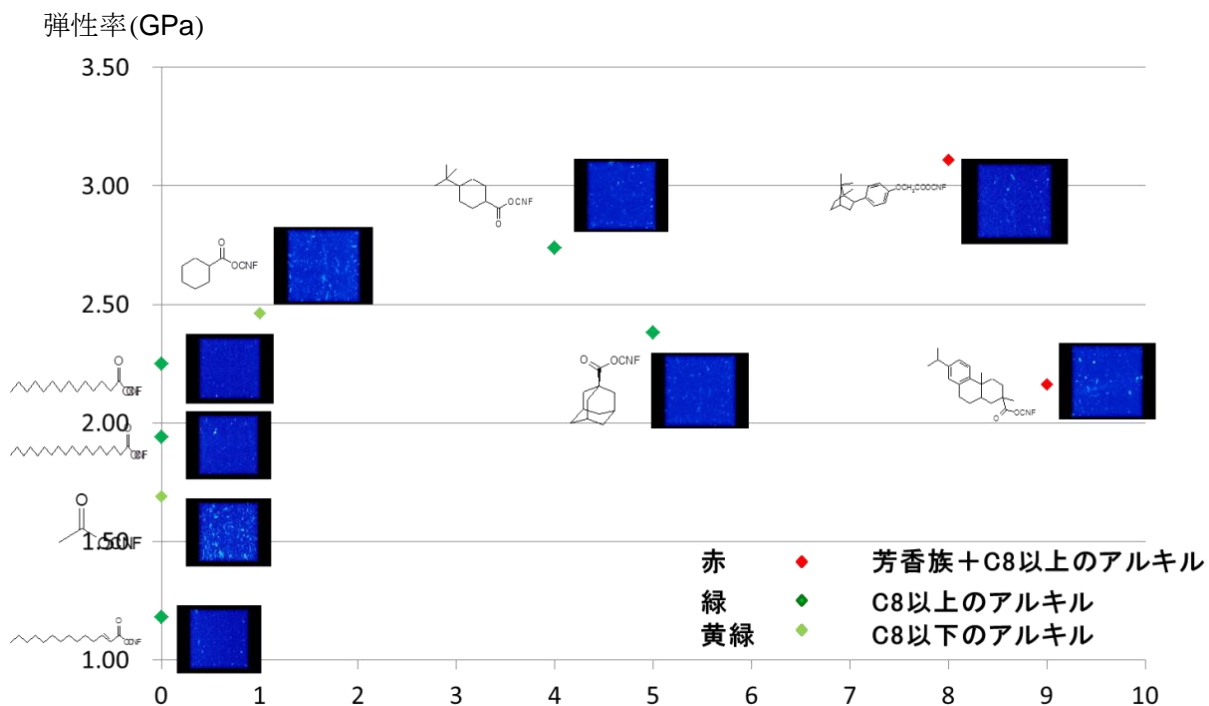


図 20 CNF 強化 HDPE 樹脂の構造と弾性率、分散性の関係

各種材料の応力 - ひずみ曲線を図 19 に示す。弾性率と X 線 CT 像を図 20 に示す。また、カルボン酸変性 CNF としてボルナンフェノキシ酢酸 CNF、t-Bu シクロヘキサンカルボン酸 CNF、シクロヘキサンカルボン酸 CNF、アダマンタンカルボン酸 CNF、ミリストイル CNF、を PE と複合化することにより HDPE 樹脂単独の弾性率が 0.82 であるのに対し 1.4 倍から 3.8 倍の向上が見られた。PP に比べ高い補強率が得られた。分岐構造、環状構造、芳香環のある変性 CNF が補強効果が高い傾向は PP と同様であった。

e) 種々の官能基導入による耐熱性の変化

補強性に対する効果が官能基により大きく異なるように導入官能基により熱安定性が異なる。このことは化学変性が CNF の熱安定性を制御できるものと考えられる。化学修飾 CNF の耐熱性 UP は高温での複合化（混練り、成型）に重要で樹脂の選択の幅を広げるためにも必要である。

図 21 および図 22 に化学変性 CNF について行った熱重量分析(TGA)の結果を示す。現在、検討した化学変性 CNF の中では、ミリストイルなど分岐のない脂肪酸変性の CNF や、大きな炭化水素基を持ったフェノキシ酢酸変性 CNF などが無処理 CNF を上回る耐熱性を示したが、その機構などについては、まだまだ明らかになっていないところが多い。熱安定性と化学構造の相関性についてはこれからの検討課題である。

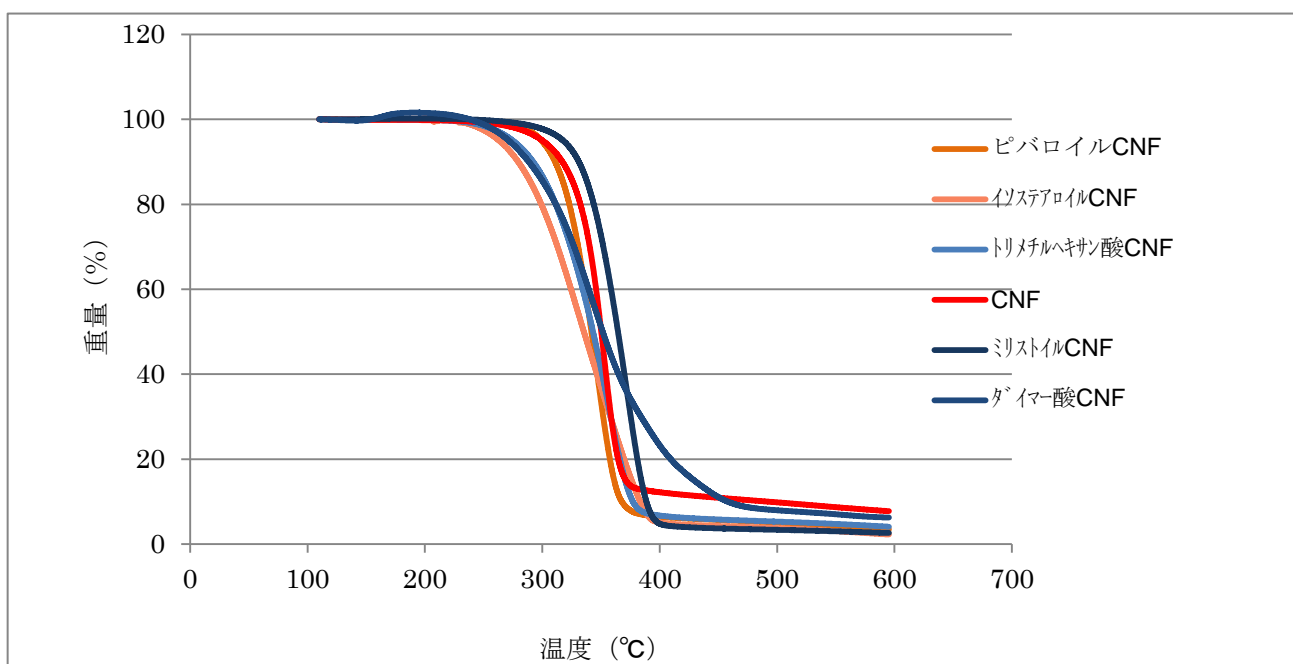


図 21 各種変性 CNF（環状脂肪族および芳香族カルボン酸変性）の TGA 曲線

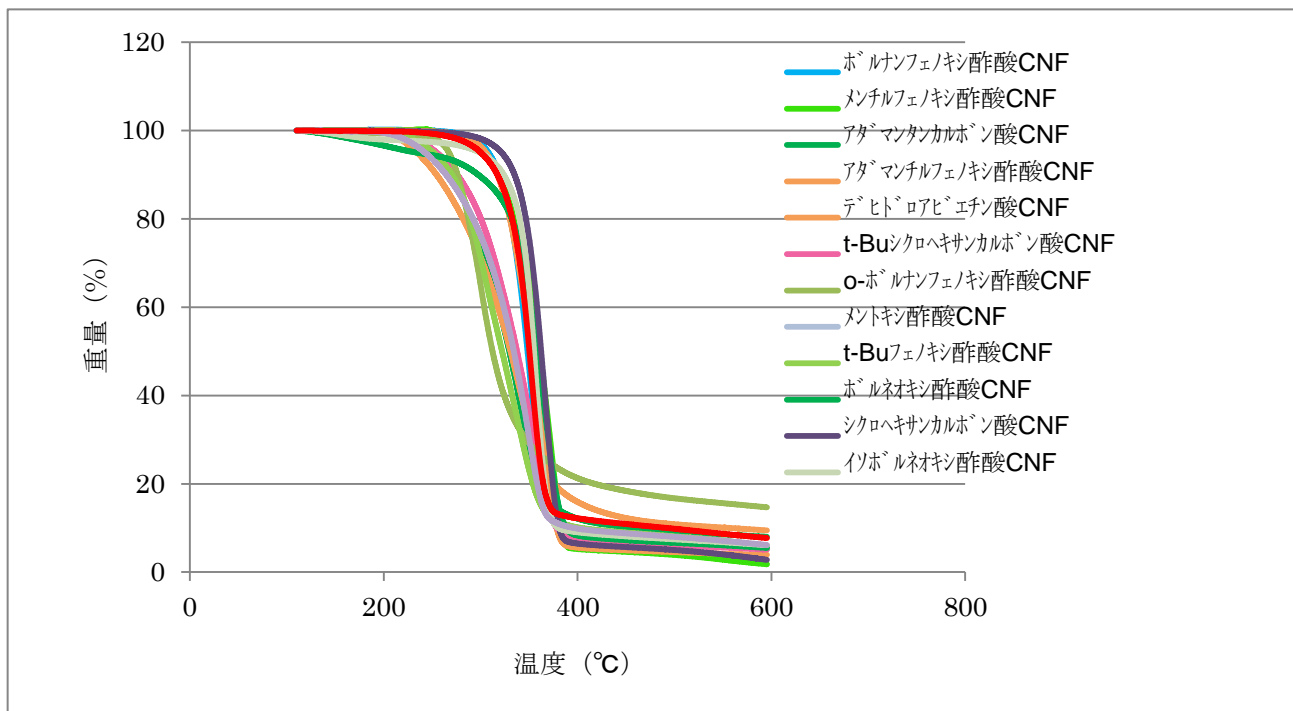


図 22 各種変性 CNF（環状脂肪族および芳香族カルボン酸変性）の TGA 曲線

2.2 樹脂強化用汎用型変性 CNF の開発

本研究では、ポリエチレン樹脂 (PE) ・ポリアミド樹脂 (PA) ・ポリ乳酸樹脂 (PLA) ・ポリプロピレン樹脂 (PP) など、様々な熱可塑性樹脂の強化が可能な汎用型の CNF 変性技術の開発を行った。具体的には、2.1 の研究成果を活用して変性剤を開発し CNF を疎水変性し、これを熱可塑性樹脂と熔融混練により複合化した後、射出成型により試験片を成型し、評価した。

a) 疎水変性 CNF の特性

疎水変性 CNF は化学結合を介して CNF 表面に疎水部を導入したものである (図 23)。CNF には針葉樹漂白クラフトパルプ (NBKP) をビーズミルにより機械的に解繊した CNF を使用した。疎水変性 CNF をシート状にすると、高い撥水性を有する (図 24)。

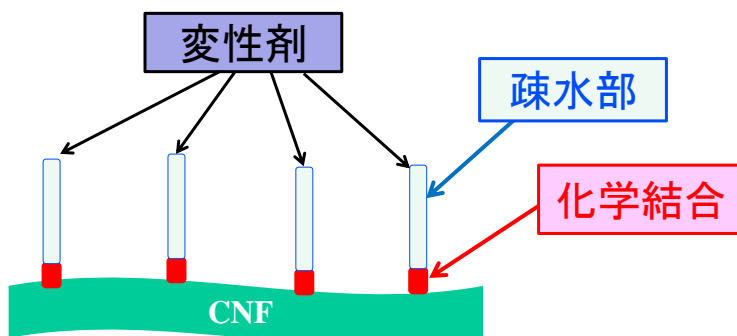


図 23 疎水変性 CNF の模式図

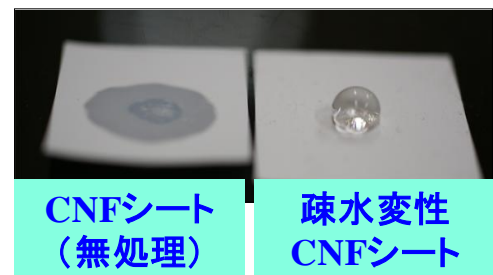


図 24 未処理の CNF シートと疎水変性 CNF シートに水 30mg を滴下し、10 秒経過後の様子

疎水変性 CNF の結晶化度 (セルロース I 型) について、X 線回折測定により求めた。変性剤置換度をあげ、疎水変性を進めるにつれて結晶化度は低下する傾向にあったが、変性剤による置換度が約 0.6 の場合でも 50% 以上の結晶化度を示しており、CNF の特徴である高結晶性は保たれている事が分かった (図 25)。このような特性を有する疎水変性 CNF を種々の熱可塑性樹脂と複合化し、各種評価を行った。

b) CNF/HDPE 複合材料

CNF/HDPE 複合体の X 線 CT 像を図 26 に示す。繊維率は 10wt% である。X 線 CT 測定の最大解像度は 700nm であり、これより大きいものは白い像となって現れる。未変性 CNF/HDPE 複合体の X 線 CT 像では白い繊維状物が多数散見され、CNF が樹脂中で凝集している様子が分かる。一方、疎水変性 CNF/HDPE 複合体はこのような白い部分は見られない。すなわち、CNF が樹脂中で凝集せず、均一に分散していることが分かる。

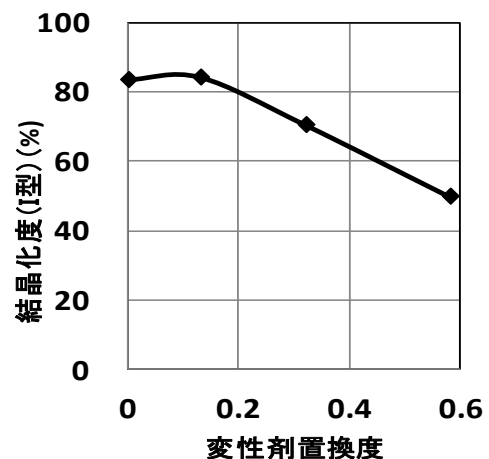
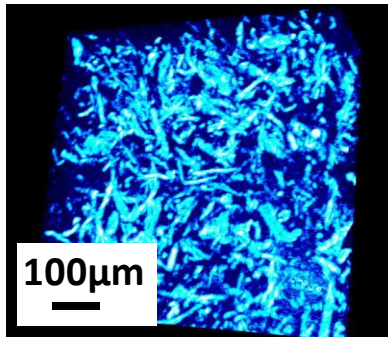


図 25 変性剤による置換度と結晶化度 (セルロース I 型) の関係

未変性CNF強化PE



変性CNF強化PE

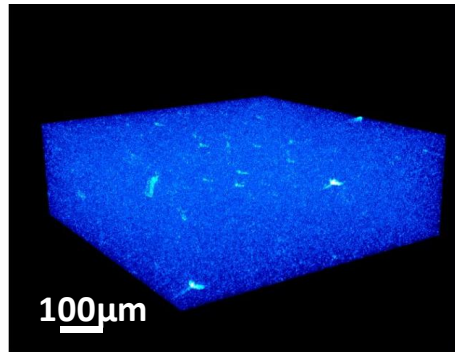


図 26 未変性 CNF/HDPE 複合材料 (左) と疎水変性 CNF/HDPE 複合材料 (右) の X 線 CT 像

この疎水変性 CNF/HDPE 複合材料を TEM にて観察したところ、試験片の射出方向に沿って CNF が配向している様子が見られた (図 27 中)。さらに拡大すると、CNF だけでなく PE の伸びきり鎖も射出方向に沿って配向していることがわかった。また、CNF と PE の伸びきり鎖の表面から垂直に PE のラメラが成長している、いわゆるシシケバブ構造を取ることが分かった (図 27 右)。このような構造は PE 樹脂単体の射出成型体では見られず、PE のラメラはランダムに成長していた (図 27 左)。

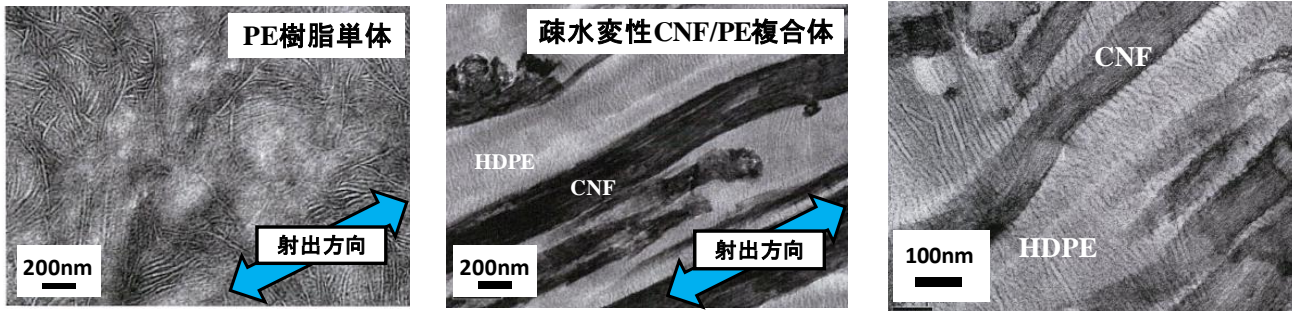


図 27 試験片の TEM 画像。(左) PE 樹脂単独、(中) 疎水変性 CNF 強化 PE、(右) 疎水変性 CNF 強化 PE の拡大図

この疎水変性 CNF/PE 複合体について、各種物性を評価した。

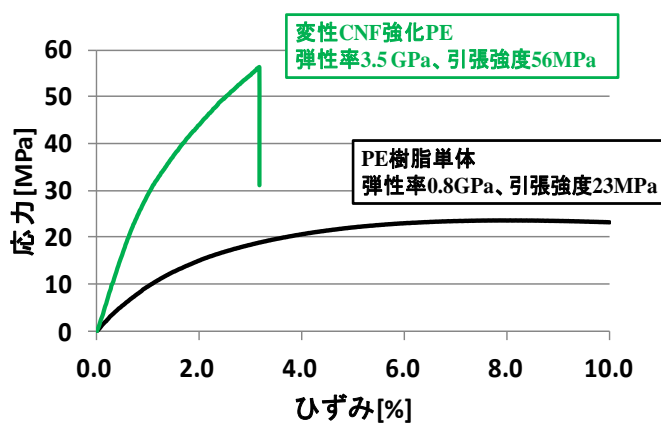


図 28 HDPE 樹脂および変性 CNF/HDPE 樹脂複合材料の応力-ひずみ曲線

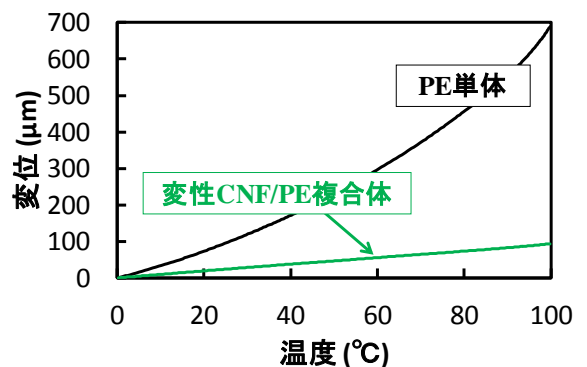


図 29 HDPE 樹脂単体、及び疎水変性 CNF/HDPE 複合体の温度変化に対する寸法変化

図 28 は HDPE 樹脂と CNF を 10wt% 添加した疎水変性 CNF/HDPE 複合材料の引張試験における応力-ひずみ曲線である。疎水変性 CNF/HDPE 複合体は HDPE 樹脂単体に比べて、弾性率が 4.4 倍、引張強度が 2.4 倍にまで向上した。その結果、繊維率 10% において、比重 0.96 以下の条件下で目標とした弾性率 3.0GPa、引張強度:60MPa に対して、弾性率は目標値を大きく上回る 3.5GPa を、引張強度は目標値とほぼ等しい 56MPa を達成することができた。

疎水変性 CNF/HDPE 複合体(繊維率 10wt%)について、線熱膨張係数 (CTE) を測定した。得られた結果を図 29、表 1 に示す。

疎水変性 CNF/HDPE 樹脂複合材料の CTE は、HDPE 樹脂単体の CTE に比べておよそ 1/5 であった。この値は母材である樹脂よりもむしろアルミニウム合金に近い値となっており、目標値とした 50ppm/K を上回る高性能である。このように疎水変性 CNF/PE 樹脂複合材料は温度変化に対して高い寸法安定性を示すことが分かった。

疎水変性 CNF/HDPE 複合材料の荷重たわみ温度 (HDT、0.45MPa) の測定結果を図 30 に示す。HDPE 樹脂単体では荷重たわみ温度が 78 °C であるのに対し、変性 CNF/HDPE 複合材料では荷重たわみ温度が実用的に重要な 100 °C を大きく上回る 109 °C まで向上した。すなわち疎水変性 CNF を添加することで熱安定性が大幅に向上することが分かった。

表 1 各種材料の CTE

	CTE(0-60°C) ppm/K
PE樹脂単体	248
変性CNF/PE複合体	47
アルミニウム合金 (参考値)	23

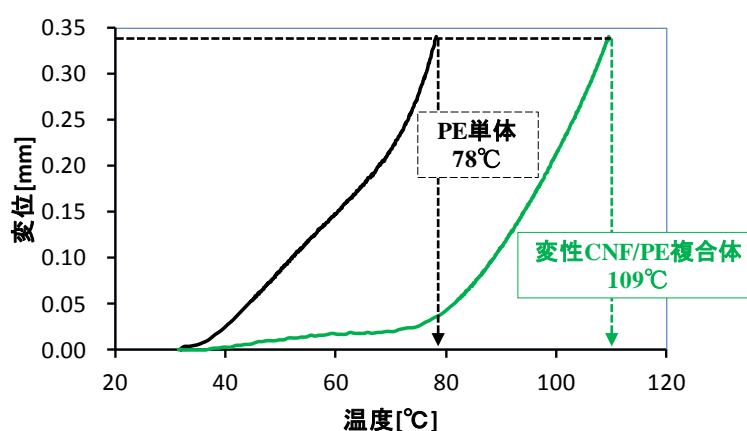


図 30 PE 樹脂単体と疎水変性 CNF との荷重たわみ温度の比較 (荷重 0.45MPa)

c) CNF/HDPE 複合材料の耐衝撃性向上

ウッドプラスチックなどのセルロース系材料強化プラスチックにおいては、一般に耐衝撃性が低く用途範囲が限定されている。CNF 強化複合材料においても構造部材としての用途範囲を拡げるために耐衝撃性の向上は重要なテーマである。そこで CNF を添加することにより、自動車材料として重要な特性である弾性率を大きく向上させた CNF 強化ポリエチレン (PE) の耐衝撃性の向上を検討した。

最初に、開発疎水化 CNF 強化 PE に各種エラストマーおよび軟質材料などの添加材を溶融混合し耐衝撃性向上について検討した。これらを混合することにより、衝撃負荷時にキャビテーション、クレイズ形成を効率良く発生させ、耐衝撃性を向上させることを目指した。22 種類の添加材を選定、添加した。複合化には二軸押出機を使用し、CNF および添加材添加量は各々 10wt% ずつとした。得られた複合材料を射出成型により評価サンプルに加工した。射出成型体について 3 点曲げ試験 (速度=10mm/min、支点間距離 64mm) およびアイゾット衝撃試験 (2.75J-N 試験:ハンマー容量 2.75J ノッチあり) を実施した。

一般にエラストマー等の軟質材料を添加すると、弾性率および強度が大きく低下する。ここでは添加した 22 種類のエラストマー等の中から弾性率、強度の低下が小さかった 6 種の添加剤を添加した材料を抜粋し報告する (表 2)。図 31 に曲げ弾性率を示す。PE に対して疎水変性 CNF を添加することにより

曲げ特性が 137%向上した。これに添加剤 L、Q、S を添加した材料は、添加剤無に対して曲げ弾性率の低下は小さく 20%程度までであった。これら以外の添加剤では 20%以上の大きな低下があった。

表 2 力学的特性値

	添材	曲げ試験 (MPa)		Izod 衝撃強度
		弾性率	強度	2.75J-N
PE	-	1100	24	3.49
疎水変性 CNF/PE	-	2630	44	1.94
疎水変性 CNF/PE/添加剤	P	1850	34.6	3.49
	Q	2120	39.5	3.29
	R	1940	34.4	3.18
	S	2120	38.6	3.08
	T	1830	32	3.34
	U	2080	35.4	2.88

図 32 に示すように曲げ強度の低下は、添加剤無に対して何れも 10%程度と非常に小さかった。図 33 に Izod 衝撃強度を示す。PE に対して疎水変性 CNF を添加することにより衝撃強度が 38%低下した。添加剤 L は耐衝撃性向上効果は小さかったが、添加剤 Q、S を添加することにより基材 PE と同等の耐衝撃性が発現した。

耐衝撃性と弾性率・強度はトレードオフの関係にあることが多い。適切な添加剤を選択することにより、弾性率、強度を大きく低下させることなく耐衝撃性を基材 PE レベルに到達させることができた。続いて、PE 骨格を有する高分子量添加剤の添加による耐衝撃性向上について検討した。複合化には二軸押出機を使用し、CNF 添加量は 10wt%とし添加剤量を HDPE に対して 4~50wt%とした。得られた複合材料を射出成型により評価サンプルに加工した。

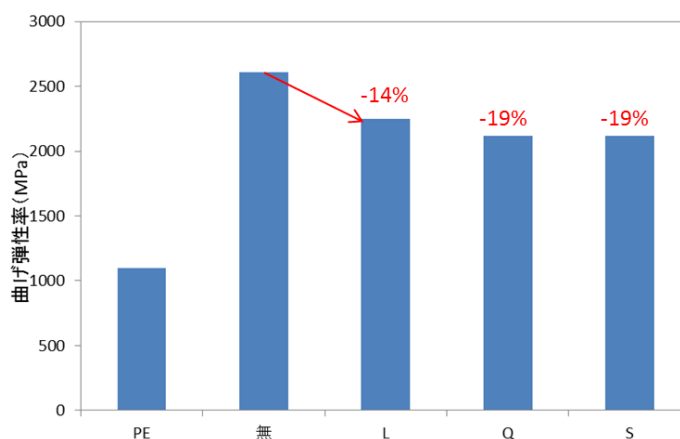


図 31 曲げ弾性率

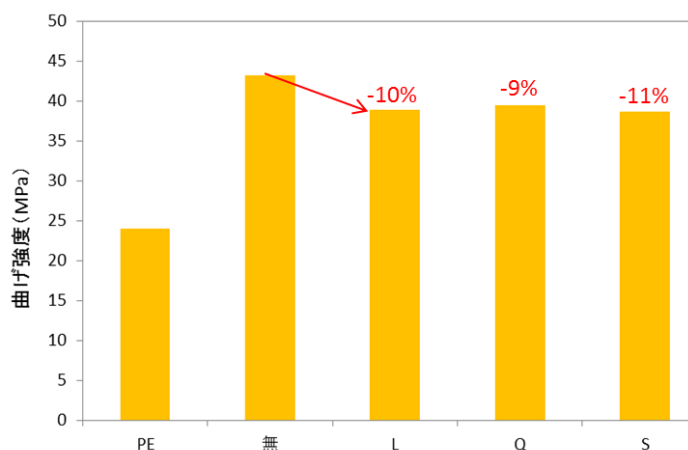


図 32 曲げ強度

図 34 に添加剤の添加量とシャルピー衝撃強度の関係を示す。シャルピー衝撃試験は 4.0J-N 試験：ハンマー容量 4.0J ノッチあり、により行った。PE (1.7kJ/m²) に対して疎水変性 CNF を添加した場合は衝撃特性が低下するが高分子量添加剤を添加することにより衝撃特性が大きく向上し、高分子量添加剤の添加率 15%において弾性率、強度を大きく低下させることなく目標値である 6kJ/m² を達成できた。以上、本研究では、耐衝撃性を向上させるための添加剤の検討、および耐衝撃性が高くマトリックス PE との相容性に優れる高分子量添加剤を試み、目標とする耐衝撃値を達成できた。これらの知見は、CNF 強化複合材料の弱点である耐衝撃性を補完する重要なデータであると言え、今後の用途開発の基礎となると言える。

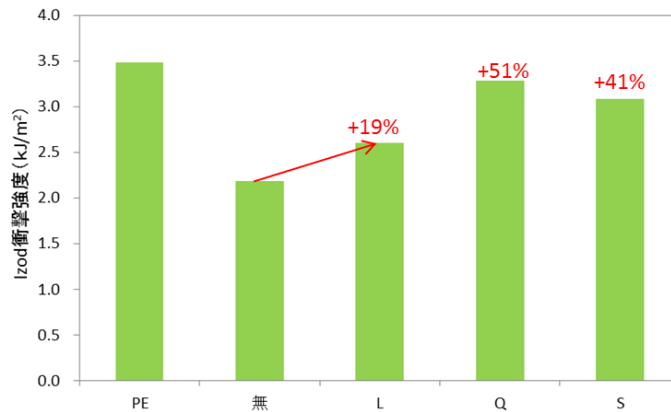


図 33 Izod 衝撃強度

d) CNF/PA12 複合材料

疎水変性 CNF/PA12 複合材料の X 線 CT 像を図 35 に示す。繊維率は 10wt%である。疎水変性 CNF/PA12 複合体は未変性 CNF/PA12 複合体に比べて CNF が樹脂中で凝集せず、より均一に分散していることが分かる。

図 36 は PA12 樹脂と、CNF を 10% 添加した疎水変性 CNF/PA12 複合材料の引張試験における応力-ひずみ曲線である。疎水変性 CNF/PA12 複合材料は PA12 樹脂単体に比べて、弾性率が 2.3 倍、引張強度が 1.8 倍まで向上した。

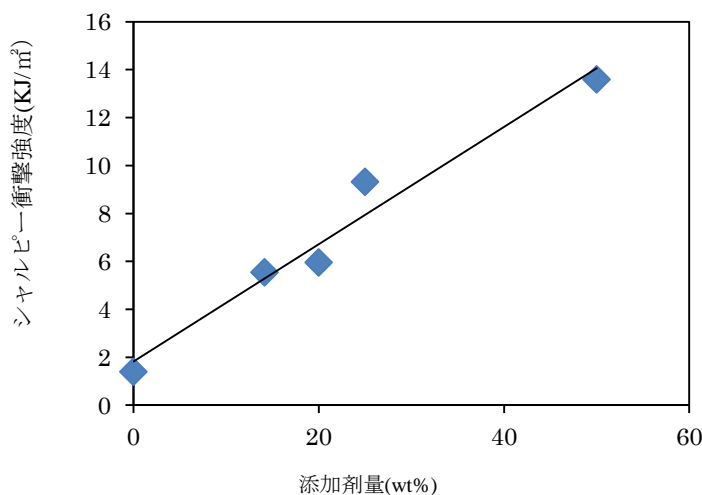


図 34 高分子量添加剤の添加量と衝撃強度の関係

疎水変性 CNF/PA12 複合材料について、線熱膨張係数 (CTE) を測定した。得られた結果を図 37 および表 3 に示す。

疎水変性 CNF/PA12 樹脂複合材料の CTE は、PA12 樹脂単体の CTE に比べておよそ 1/3 の 33ppm/K であった。この値は金属であるアルミニウム合金に匹敵する。このように疎水変性 CNF/PA12 樹脂複合材料は疎水変性 CNF/PE 複合材料と同じく、温度変化に対して高い寸法安定性を示すことが分かった。

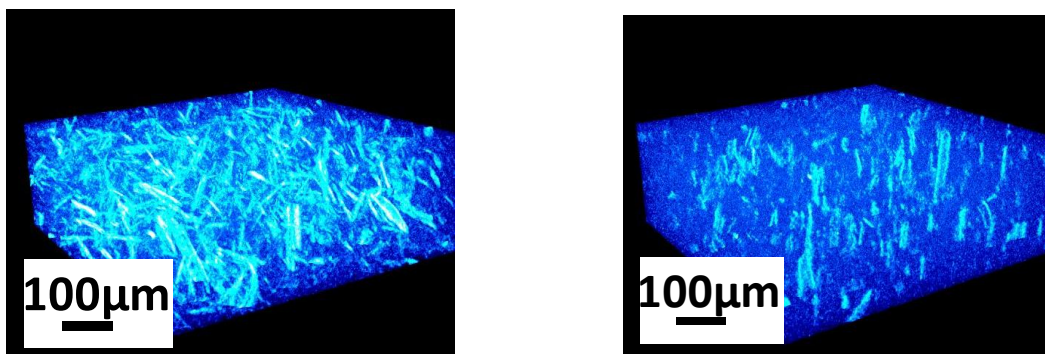


図 35 未変性 CNF/PA12 複合材料 (左) と疎水変性 CNF/PA12 複合材料 (右) の X 線 CT 像

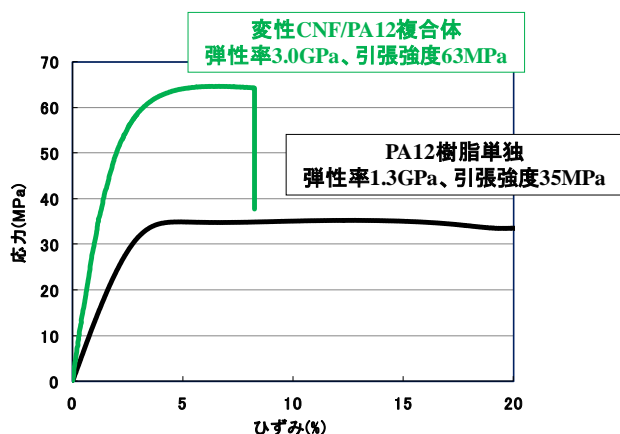


図 36 PA12 樹脂および変性 CNF/PA12 樹脂複合材料の応力-ひずみ曲線

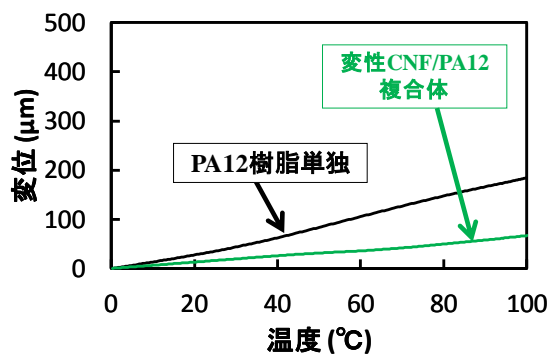


図 37 PA12 樹脂単体、及び疎水変性 CNF/PA12 複合材料の温度変化に対する寸法変化

e) CNF/PLA 複合材料

表 4 は PLA 樹脂と、CNF を 10% 添加した疎水変性 CNF/PLA 複合材料の強度特性である。疎水変性 CNF/PLA 複合材料は PLA 樹脂単体に比べて、弾性率が 2 倍、引張強度が 1.4 倍にまで向上した。

表 3 各種材料の CTE

	CTE(0-100°C) ppm/K
PA12樹脂単独	92
変性CNF/PA12複合体	33
アルミニウム合金 (参考値)	23

表 4 PLA 樹脂および変性 CNF/PLA 樹脂複合体の引張特性

組成	弾性率 [GPa]	引張強度 [MPa]
PLA樹脂単独	2.8	60
未変性CNF/PLA複合体	4.4	80
変性CNF/PLA複合体	5.6	84

2.3 ポリアミド系材料の CNF 強化

ポリアミド(PA)は柔軟性に富み、耐衝撃性、耐摩耗特性、コストと総合的にバランスのとれた材料である。うえ、ガラス繊維などのフィラー強化により、所望の剛性、強度を付与することが可能である。このような優れた特性を有することから、古くから様々な用途に使用されてきた。本研究開発では、前項2.2と異なる化学変性CNFを開発し、自動車材料に多く使用され、加工温度が比較的低いPA12およびPA11の強化について検討した。

a) CNF/PA12 複合材料

PA12は、一般的なPAであるPA6、PA66と比較し低吸水性であり、歯車(特に水に接する部品)、チェーン、結束バンド、カム、スライド、軸受などに使用されている。これをCNFにより強化することにより機械的強度を向上させることを目的とした。

強化材には、機械的処理により解繊した直径数10~200nm程度に調整されたCNFを用いた(図38)。これをカチオン性薬剤により処理し、表面処理CNF(C-CNF)を作製した。図39にこの未処理(NT-CNF)とC-CNFの濾過後のケーキ(含水状態)を水中に投入したときの様子を示す。NT-CNFは長時間放置しても変化がないが、C-CNFは投入直後に膨潤する。これはC-CNFでは水酸基が封鎖され、水素結合力が低下したためであると考えられる。

このC-CNFとPA12の複合化を行った。C-CNFの添加量は5wt%とした。また比較材料として、代表的なナノフィラーである有機化モンモリロナイト(OMMT)を5wt%添加した複合材料も作製した。

図40にX線トモグラフィ(X線CT像)を示す。X線CT解析装置にはSKY Scan 1172: TOYO Corporationを用いた。装置の分解能は0.7 μ mであり、セルロースの凝集体を観察することができる。X線CT像は、縦横の一边が500 μ mである。(a)PA12では、PA12マトリックスのみの像を示しており、若干の球状分散体(由来不明)以外は分散相が観察されなかった。同様に(b)OMMTでは、分解能である700nm以上の凝集塊が存在しておらず、OMMTの分散状態は良好であった。それらに対して(c)NT-CNFでは、最大100 μ m程度のCNF凝集塊が観察された。(d)C-CNFにおいてもCNF凝集塊が多く観察されたが、分散状態はNT-CNFよりも良好であった。

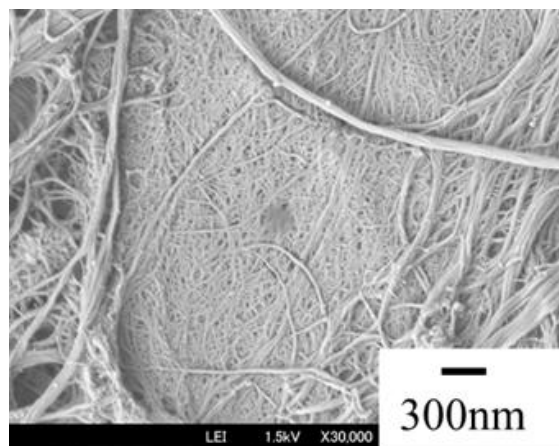


図 38 使用した CNF の観察写真

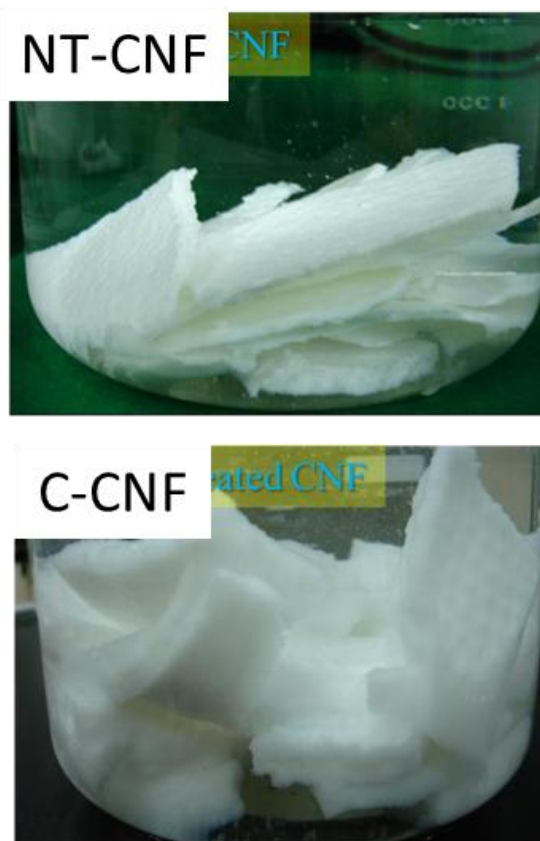


図 39 NT-CNF と C-CNF の濾過後のケーキを水中に投入したときの様子

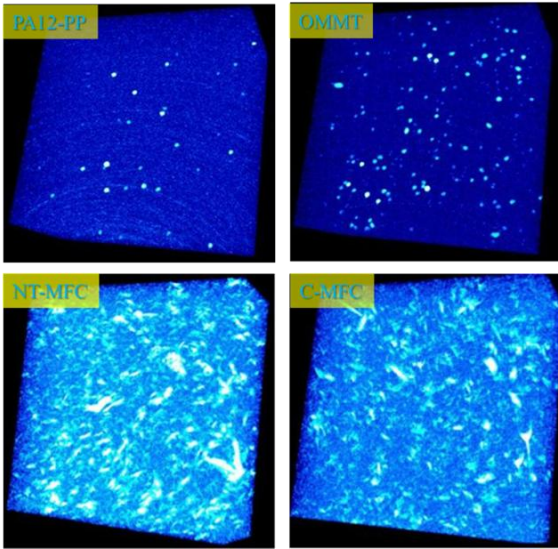


図 40 X線CT像

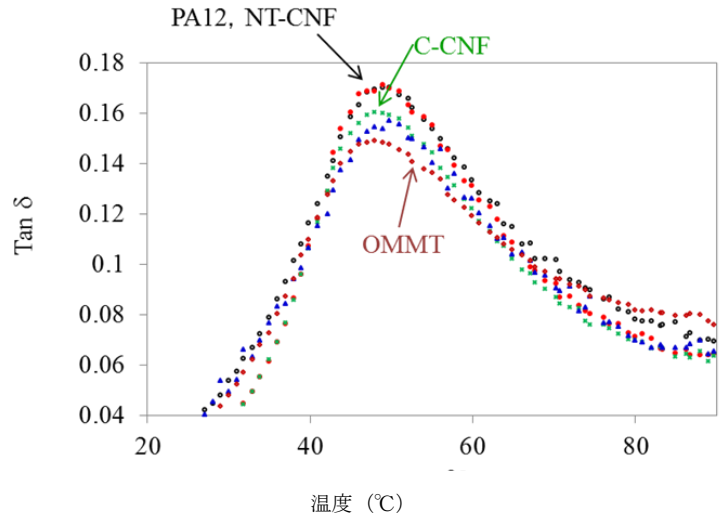


図 41 固体動的粘弾性測定より得られた 50°C付近における $\tan\delta$ カーブ

図 41 に固体動的粘弾性測定より得られた 50°C付近における $\tan\delta$ カーブを示す。測定は粘弾性測定装置(ARES; TA Instruments)を用いて行った。測定条件は、温度範囲-140~200°C、昇温速度 3°C/min、ひずみ 0.1%、角速度 6.28rad/s である。

$\tan\delta$ カーブのピーク高さは、PA12 および NT-CNF が最も高く、次に C-CNF、そして OMMT が最も低かった。これは PA12 の転移温度における分子運動を、最も分散性に優れた OMMT が強く抑制していることを意味する。そして次に分散性に優れた C-CNF が、NT-CNF よりも PA12 の分子運動を抑制していることを示しており、これらは X線CT像の結果と一致していた。

曲げ試験における応力-ひずみ曲線を図 42 に示す。曲げ試験は、試験速度 10mm/min、支持点間距離 64mm とした。Izod 衝撃試験は、2.75J のハンマーを用いてノッチ挿入面を打撃しノッチ先端からき裂を進展させる 2.75J-N 試験、5.5J のハンマーを用いてノッチ挿入面と反対面を打撃しノッチの無い成型体表面からき裂を進展させる 5.5J-R 試験を行った。また、Izod 衝撃試験後の破断面を走査型電子顕微鏡を用いて観察した。

PA12 に対して NT-CNF および OMMT を添加することにより大きく最大応力が向上し、さらに C-CNF 添加では最大応力がさらに向上した。

曲げ特性値を、OMMT は PA12 よりも高い耐衝撃性を示した。一方、CNF 添加材料は PA12 と同等レベルを維持した。

図 44 に各材料の Izod 衝撃強度 (5.5J-N) の棒グラフを示す。C-CNF では、破断に至らず打撃ハンマーを停止させた。このように C-CNF 強化材料はノッチの無い側からの衝撃特性は非常に優れていた。に示す。C-CNF では、PA12 に対して弾性率は 37%、曲げ強度は 23%の向上があった。表 5 に Izod 衝撃

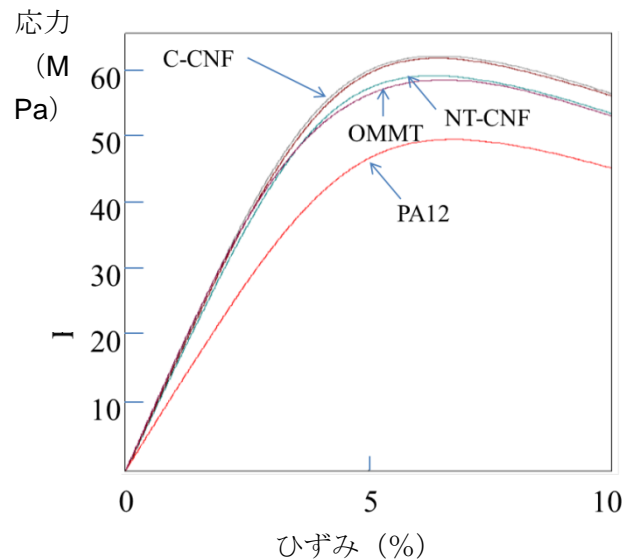


図 42 曲げ試験における応力-ひずみ曲線

強度値、図 43 に Izod 衝撃強度 (2.75J-N) の棒グラフを示す。OMMT は PA12 よりも高い耐衝撃性を示した。一方、CNF 添加材料は PA12 と同等レベルを維持した。

図 44 に各材料の Izod 衝撃強度 (5.5J-N) の棒グラフを示す。C-CNF では、破断に至らず打撃ハンマーを停止させた。このように C-CNF 強化材料はノッチの無い側からの衝撃特性は非常に優れていた。

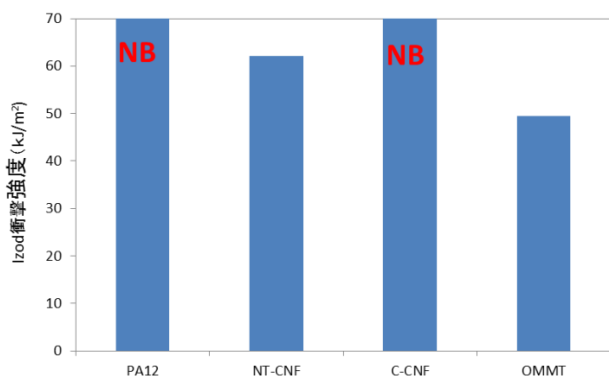


図 43 Izod 衝撃強度 (2.75J-R)

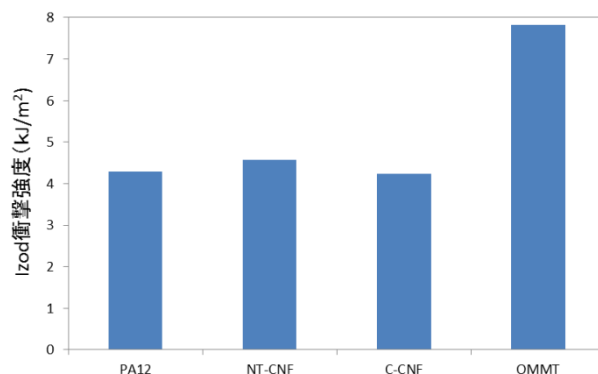


図 44 Izod 衝撃強度 (5.5J-R)

図 45 に Izod 衝撃破断面観察写真を示す。NT-CNF においては、繊維径が 2 μ m 程度の CNF 凝集繊維が多くみられる。一方、C-CNF においては、すべてがサブミクロンの繊維であり、繊維の露出も少なかった。これは、化学修飾により繊維の凝集が抑制されたこと、および CNF/PA12 の界面接着性が向上したためと考えられる。

表 5 曲げ特性値および Izod 衝撃強度値

略称	曲げ試験		Izod 衝撃強度(kJ/m2)	
	弾性率(GPa)	強度(MPa)	2.75J-N	5.5J-N
PA12	1.16	49.8	4.29	NB
NT-CNF	1.52	58.8	4.57	62.1
C-CNF	1.59	61.3	4.24	NB
OMMT	1.62	58.6	7.82	49.5

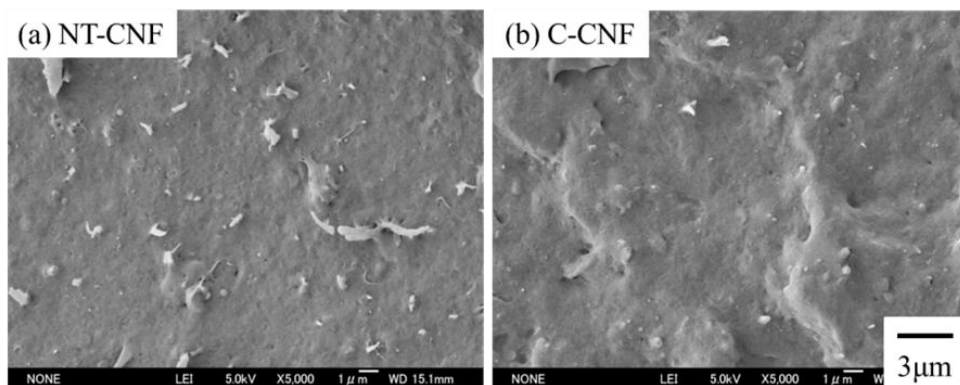


図 45 Izod 衝撃破断面観察写真

b) CNF/PA11 複合材料

バイオポリマーは近年商業化された印象が強いが、ヒマシ油を原料とするポリアミド (PA) 11 は、自動車分野を中心に数十年前から使用され続けている。

PA11 は耐薬品性、トライボロジー特性、耐寒衝撃性など優れた特性を有するが、構造部材などにおいて使用されているエンジニアリングプラスチック、GF 強化材料などと比較すると耐熱性、強度特性などが劣る。

そこで本研究開発では、PA11 を CNF により強化することにより、長所である耐薬品性、トライボロジー特性、耐寒衝撃性などは維持し、耐熱性、強度特性を向上させたオールバイオ構造部材用材料の開発に取り組んだ。

CNF は、水素結合によりポリマー中で凝集する特性がある。そこで水素結合を引き起こす水酸基にカチオン化剤を結合させることにより、水素結合の抑制とカチオンによる静電反発により高い分散性を得ることを試みた。カチオン化剤として、①反応型モノマー：セルロース水酸基と共有結合可能な官能基 (R1) を有するモノマー、②吸着型ポリマー：セルロースと共有結合可能な官能基は有さず、セルロースに静電作用により吸着する能力を有するポリマー、③反応型ポリマー I：セルロース水酸基と共有結合可能な官能基 (R2) を一分子内に複数有するポリマー、④反応型ポリマー II：セルロース水酸基と共有結合可能な官能基 (R3) を一分子内に複数有するポリマーの 4 種を用いた。

これらのカチオン性モノマーおよびポリマーにより CNF をカチオン化処理し、それを PA11 の強化材として使用した。複合化には二軸押出機 (設定温度：170~190°C) を使用し、カチオン化処理 CNF の添加量は 10wt% とした。得られた CNF/PA11 複合材料を射出成型 (設定温度：180~210°C) により評価サンプルに加工した。

射出成型体の荷重たわみ温度 (HDT) 試験を実施した。負荷応力は 0.45 および 1.8MPa の 2 水準とした。図 46 に粘度のせん断速度依存性を示す。粘度特性は平板レオメーターおよびキャピラリーフローテス

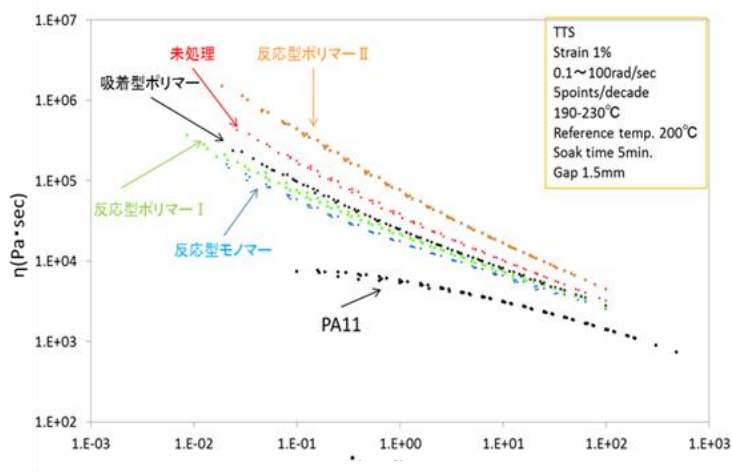


図 46 粘度のせん断速度依存性

ターにより評価した。反応型ポリマーⅡがもっとも高い熔融粘度特性を示した。その他の処理材料の粘度は、未処理 CNF 添加材料よりも低くなった。熔融粘度は、CNF の分散性により大きく影響を受けると考えられ、分散性が良いほど粘度が高くなると考えられる。また、CNF/PA11 界面の相互作用が強いほど熔融粘度も高くなると考えられることから、反応型ポリマーⅡは高物性が期待できる。

図 47 に曲げ応力-ひずみ曲線を示す。いずれも降伏応力後は破断に至らず延性的挙動を示した。荷重の立上りおよび最大応力は PA11 が最も低く、次いで未処理、反応型モノマー処理、吸着型ポリマーおよび反応型ポリマーⅠ処理 CNF 複合材料の 4 種が同等、そして反応型ポリマーⅡ処理 CNF 複合材料が最も高くなった。表 6 に曲げ特性値を示す。PA11 に未処理 CNF を添加することにより大きく曲げ特性値が向上し、反応型モノマー、吸着型ポリマー、反応型ポリマーⅠ処理 CNF 複合材料では、未処理 CNF 複合材料と大差はなく、反応型ポリマーⅡ処理 CNF 複合材料のみ明らかに曲げ特性が向上した。

表 6 に Izod 衝撃強度値、図 48 に Izod 衝撃強度 (2.75J-N) の棒グラフを示す。CNF 複合材料は何れも PA11 に対して衝撃強度が低下した。複合材料の中では、反応型ポリマーⅡ処理 CNF 添加材料が最も優れていた。図 49 に Izod 衝撃強度 (5.5J-N) の棒グラフを示す。PA11 は未破壊 (NB) であり、全ての CNF 複合材料とも PA11 よりも衝撃強度が低下した。しかし、反応型ポリマーⅡ処理 CNF 添加材料が、衝撃強度の低下が小さかった。

図 50 に Izod 衝撃試験後の破断面観察写真を示す。PA11 は非常に滑らかな破断面であった。一方、未処理 CNF 複合材料は、数ミクロン以上の粗大な繊維が露出していた。それに対して反応型ポリマーⅡ処理 CNF 複合材料は、サブミクロンオーダーの繊維が散見される程度であった。粗大な繊維が樹脂中に埋没している可能性もあるが、分散性、界面接着性とも向上していると言える。

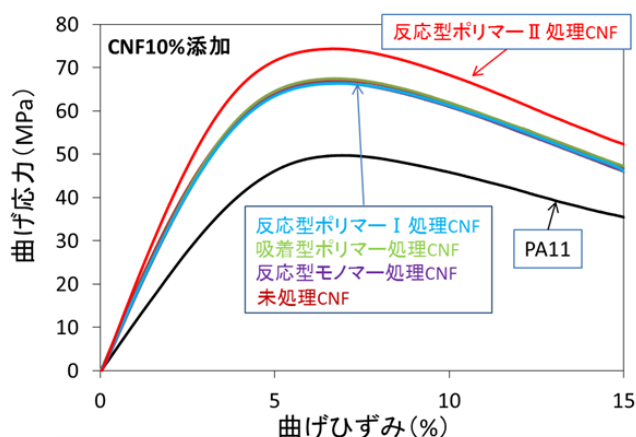


図 47 曲げ応力-ひずみ曲線

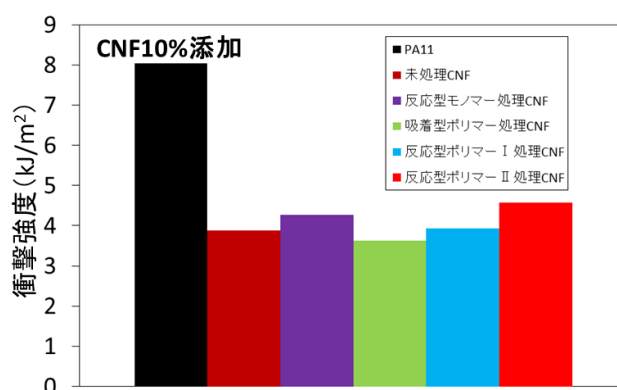


図 48 Izod 衝撃強度 (2.75J-N)

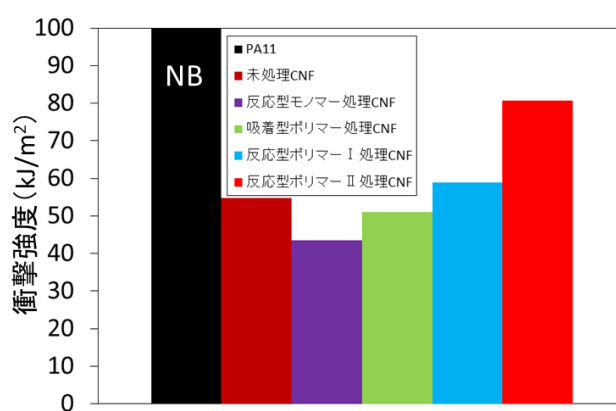


図 49 Izod 衝撃強度 (5.5J-N)

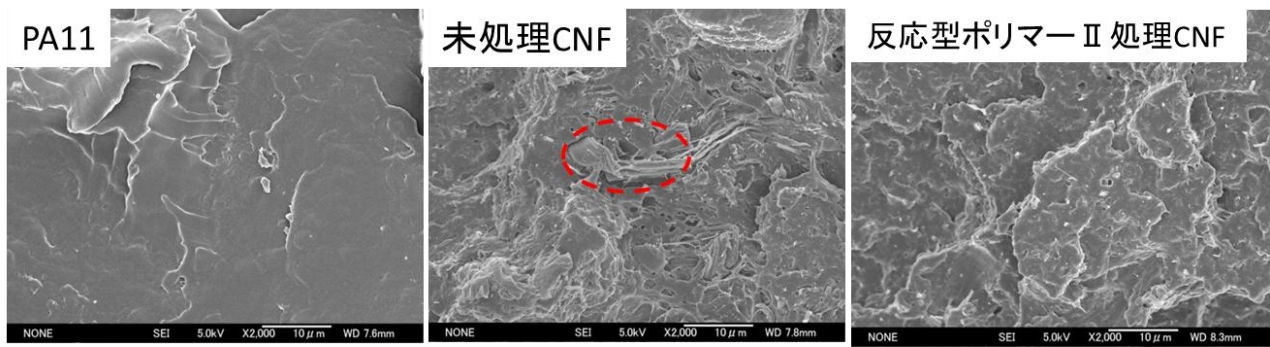


図 50 Izod 衝撃試験後の破断面観察写真

図 51 に負荷応力 0.45MPa における HDT 曲線、表 7 に HDT 値を示す。負荷応力 0.45MPa において PA11 は、40°C からたわみが増加し 60~100°C では変化なく、その後再びたわみが増加し HDT 値は 111.4°C であった。一方、CNF 複合材料では、100°C 程度を超えた温度においてたわみが増加し、HDT 値は 160°C 前後であった。反応型ポリマー II 処理 CNF を添加した複合材料が最も高い HDT 値 (164°C) を示した。

図 52 に負荷応力 1.8MPa における HDT 曲線、表 7 に HDT 値を示す。負荷応力 1.8MPa においては、いずれも 30~40°C においてたわみが増加し、反応型ポリマー II 処理 CNF 複合材料以外の複合材料の HDT 値は 60~65°C であった。それに対して反応型ポリマー II 処理 CNF 複合材料は、50°C 付近からたわみの増加が鈍化し、60 から 100°C までは変化なく、HDT 値は 109.4°C であった。

図 53 に CNF/PA11 複合材料とポリフェニレンエーテル(PPE)、ポリアミド(PA)、ポリプロピレン(PP)のブレンドであるエンジニアリングプラスチックアロイとの比較を示した。曲げ弾性率、曲げ強度、荷重たわみ温度では、同等の特性が得られていることが分かる。しかしながら耐衝撃性については、PPE/PA アロイには及ばなかった。PPE/PP アロイとは耐衝撃性は同等であった。

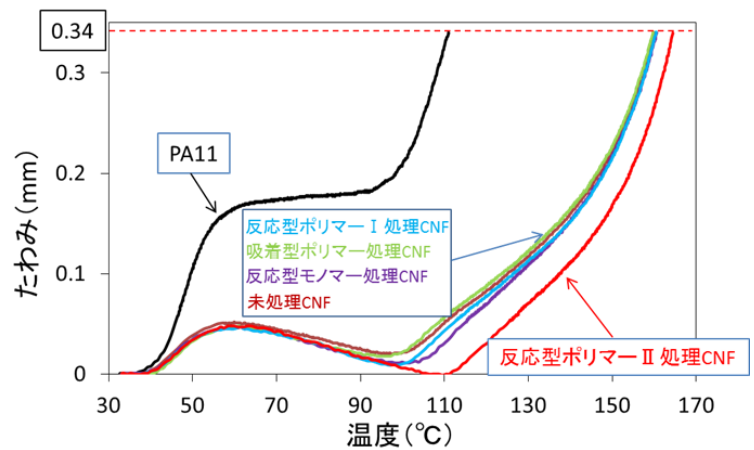


図 51 負荷応力 0.45MPa における HDT 温度曲線

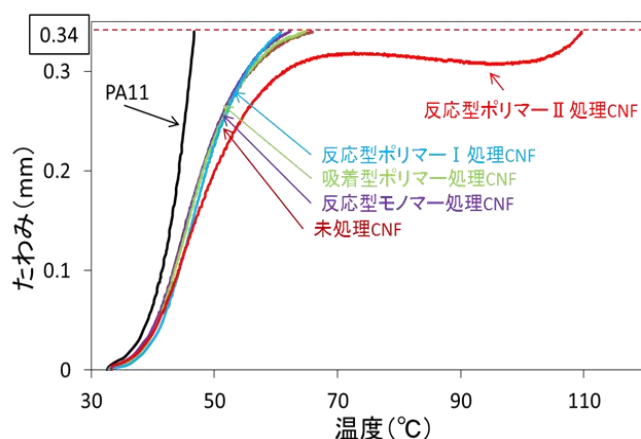


図 52 負荷応力 1.8MPa における HDT 温度曲線

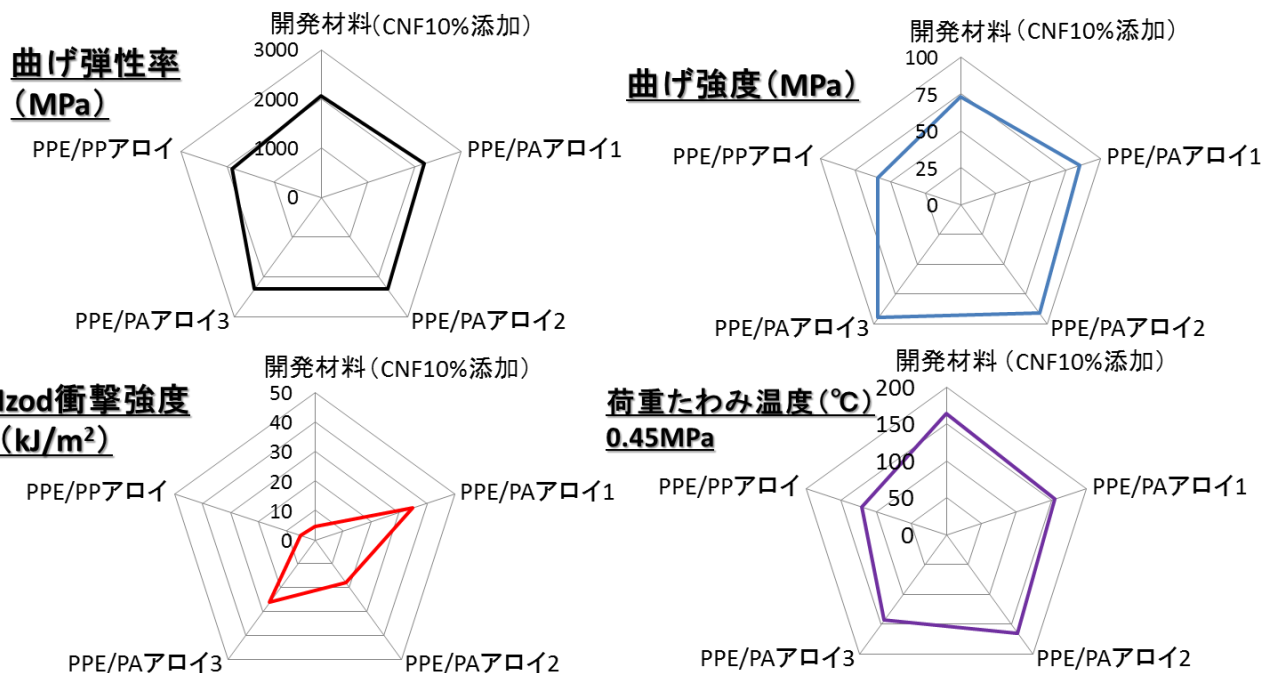


図 53 エンジニアリングプラスチックアロイとの比較

表 6 曲げ特性値および Izod 衝撃値

材料の概要	曲げ特性		Izod 衝撃強度(kJ/m ²)		荷重たわみ温度(°C)	
	弾性率(MPa)	強度(MPa)	2.75J-N	5.5J-R	0.45MPa	1.8MPa
PA11(非強化)	1160	49.6	8.04	NB	111	47.1
未処理CNF10%添加	1890	67.4	3.88	54.8	160	65.9
反応型モノマー処理CNF10%添加	1780	66.6	4.27	43.5	157	62.3
吸着型ポリマー処理CNF10%添加	1780	65.8	3.62	51.1	160	64.7
反応型ポリマー I 処理CNF10%添加	1830	67.7	3.93	58.9	162	60.8
反応型ポリマー II 処理CNF10%添加	2060	72.7	4.58	80.7	164	109

以上、代表的な熱可塑性プラスチックである PA において、CNF による強化を実施した。PA12 においては、CNF を 5wt% 添加することにより耐衝撃性にも優れたバランス良い材料とすることができた。PA11 では CNF を 10wt% 添加することにより、弾性率、強度は大きく向上し、エンジニアリングプラスチックと同等の特性を有する材料を得ることができた。また、熱変形温度は目標とした高負荷(1.82MPa)および低負荷(0.45MPa)での 152°C を上回る 80.7°C および 164°C を達成した。

2.4 ポリアセタール樹脂の CNF 強化

ポリアセタール(POM)は、自己潤滑性、クリープ特性、疲労特性に優れることから、歯車などの摺動部材を中心に使用されている汎用エンジニアリングプラスチックである。本検討では、POM に CNF を添加することにより、さらに力学的特性に優れた材料の開発を目指した。強化繊維には 2.2 で述べた 2 種類のプロジェクト開発疎水変性 CNF(以下、疎水変性 CNF-A タイプおよび疎水変性 CNF-B タイプ)およびプロジェクト開発疎水変性パルプ(以下、疎水変性パルプ-B タイプ)を用いた。複合化には二軸押出機を使用し、CNF 添加量は 10wt% とした。得られた CNF/POM 複合材料を射出成型により評価サンプルに加工した。開発した変性パルプは後述するように二軸混練機を用いた樹脂との熔融混練時にせん断力等によってナノ解繊し樹脂中に均一分散する特徴を有している。

図 54 に曲げ試験における応力-ひずみ曲線を示す。POM は破断に至らなかったが、CNF 複合材料は全て破断した。その応力-ひずみ挙動は、未処理 CNF、処理 CNF によって特徴あるものとなった。未処理 CNF 複合材料は、破断ひずみが大いが初期応力の立ち上がりが遅い。それに対して疎水変性 CNF-B タイプおよび疎水変性パルプ-B タイプでは、初期応力の立ち上がりが早まった。疎水変性パルプ-B タイプでは、最大応力も大きくなった。一方、疎水変性 CNF-A タイプは、応力の立ち上がり、最大応力とも低かった。表 7 に曲げ特性値を示す。疎水変性パルプ-B タイプは、曲げ弾性率が POM の 2 倍以上、強度も 40%以上向上し、非常に優れた曲げ特性を示した。図 55 および図 56

に Izod 衝撃強度 2.75J-N および 5.5J-R 試験の棒グラフ、表 7 にその値を示す。

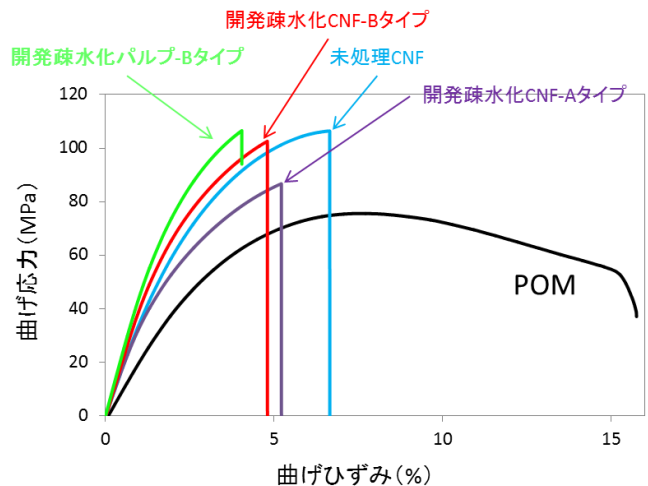


図 54 曲げ試験における応力-ひずみ曲線

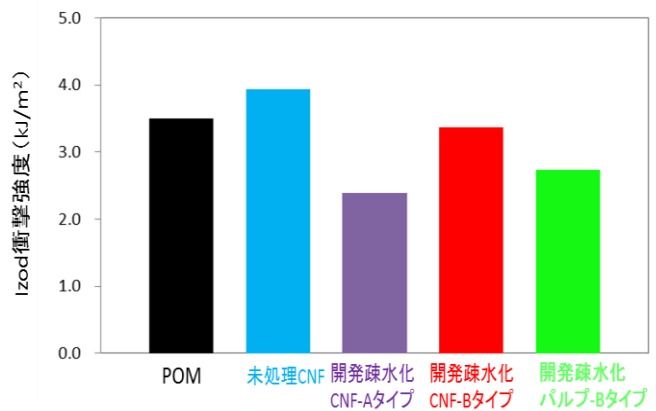


図 55 Izod 衝撃強度 (2.75J-N)

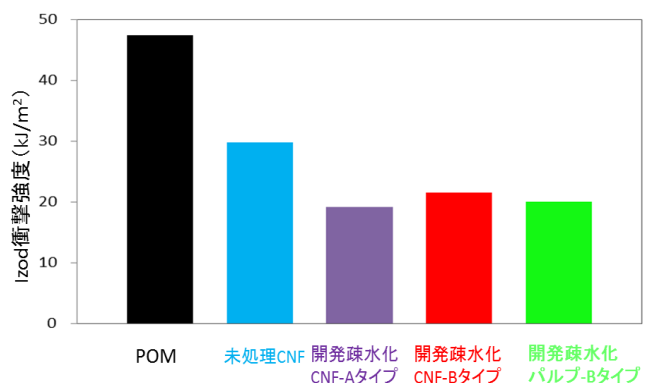


図 56 Izod 衝撃強度 (5.5J-R)

表 7 力学的特性および HDT

No.	曲げ試験		Izod 衝撃強度(kJ/m ²)		HDT (°C)	
	弾性率(GPa)	強度(MPa)	2.75J-N	5.5J-N	0.45MPa	1.8MPa
POM	2.22	75.5	3.49	47.5	147.4	102.5
未処理 CNF	3.65	106	3.93	29.7	161.8	139.0
開発疎水化 CNF-A	3.56	85.8	2.38	19.2	161.3	132.5
開発疎水化 CNF-B	4.38	98.6	3.37	21.5	160.3	133.5
開発疎水化パルプ - B	4.73	106	2.74	20.1	162.6	143.9

2.75J-N 試験では、未処理 CNF 複合材料は POM と同等以上、疎水変性 CNF-B タイプ複合材料は同等であった。疎水変性パルプ-B タイプも大きくは低下していない。5.5J-R 試験では、何れも POM よりも低い値となった。

図 57 に負荷応力 0.45MPa における HDT 温度曲線、表 7 に HDT 値を示す。未処理、疎水変性材料の HDT 値には大きな差はなかったが、疎水変性 CNF-B タイプ、疎水変性 CNF-A タイプ、未処理 CNF、疎水変性パルプ-B タイプの順に 30~150°C におけるわみの増加が少なかった。

図 58 に負荷応力 1.8MPa における HDT 温度曲線、表 7 に HDT 値を示す。HDT 値は、疎水変性パルプ-B タイプが最も優れており、POM に対して +42°C であった。

以上、POM の高撓動特性は、異種材料と混ざり合わない特性から発現するものであり、微細なフィラーを均一に分散するのは難しいと思われた。しかしながら基材 POM 材料を大きく上回る特性を付与することができたことは、疎水変性により分散性、相容性が向上したためである。

また、強化材に CNF を用いた場合(疎水変性 CNF-B タイプ複合材料)よりも、パルプ(疎水変性パルプ-B タイプ複合材料)を用いた方が優れた特性を示した。疎水変性処理パルプは、二軸押出混練におけるせん断応力により押出機内で解繊されてナノ解繊されることを確認できている。したがって押出機内でのみ解繊されるため、予め解繊をされた CNF よりも解繊時のダメージが小さく、繊維長が大きくなったと考えられる。ダメージが少なく高アスペクト比の強化繊維とすることにより、優れた特性が発現したと言える。本手法により解繊工程の省略が可能であり、低コスト化も可能となる。

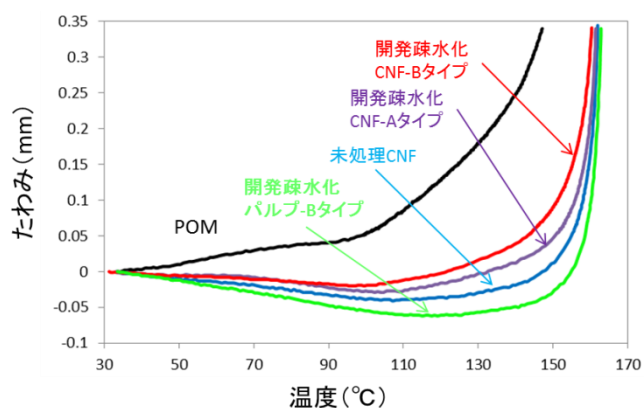


図 57 負荷応力 0.45MPa における HDT 曲線

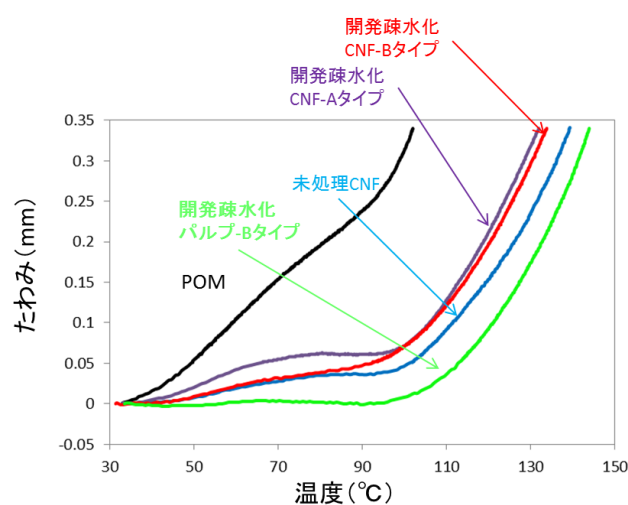


図 58 負荷応力 1.8MPa における HDT 曲線

2.5 高分子分散剤の開発

CNF 強化樹脂複合材料の作製において、マトリクス樹脂の特性以外に、CNF の高分散・高配向・界面での高接着が重要であり、いずれかが欠けると本来の物性が発現されない。特に、非常に親水的な表面を有する CNF を疎水的で無極性のマトリクス樹脂の中にいかに分散・配向させるかが鍵となる。この問題を解決するために、1) セルロース繊維表面の化学変性、あるいは2) 界面活性剤や添加剤の吸着によるセルロース繊維表面の疎水化、がこれまで検討されている。前者は、化学処理によるセルロース繊維の表面改質又は官能基導入により、汎用性樹脂との相溶性を向上させることが可能である。本研究開発においても、2. 2において、PJ 開発疎水化処理により非常に優れた補強効果を有する CNF/熱可塑性樹脂複合材料を見出している。

一方、セルロース繊維及び汎用性樹脂を含む混合物に、界面活性剤・分散剤を添加して、セルロース繊維と汎用性樹脂との相溶性を向上させることが検討されている。例えば、セルロース繊維及び熱可塑性樹脂を含む混合物に、ポリオール、ヒマシ油水添物、リシノール酸誘導体等の分散剤等を配合することで、熱可塑性樹脂中にセルロース繊維を分散させることができる(特開 2012-201767 号公報)。Heux らはセルロースナノクリスタル(CNC)に界面活性剤を吸着させることで CNC の有機溶媒分散性を向上させることに成功しており(Heux et al., Langmuir, 2000, 16, 8210-8212)、Ljungberg らは界面活性剤を吸着した CNC を補強材としたアイソタクチックポリプロピレン(iPP)複合材料が iPP 単独に比べて約 1.4 倍の引張強度を示すことを報告している(Ljungberg et al., Polymer, 2006, 47, 6285-6292)。また、セルロースの凝集塊の発生を抑制し、かつ樹脂にセルロースを均一に分散させる目的で、親水性であり且つ特定の HLB 値(親水親油バランス)を有する添加剤(低分子系界面活性剤)を導入したセルロース/樹脂複合材料がすでに報告されている(WO2012/111408A1)。しかしながら、従来の分散剤として用いられる成分では、セルロース繊維と強固な相互作用を形成できず、または、セルロース繊維の樹脂に対する親和性が十分でなかったため、樹脂中でセルロース繊維の凝集が起こる点や、セルロース繊維と樹脂との界面の強度が不足する点等の理由により、高い繊維補強率が得られておらず、依然として大きな課題が残っていた。

そこで本研究では、セルロース繊維用に設計された新規な高分子分散剤による、ポリエチレン樹脂、ポリプロピレン樹脂を対象とした CNF/熱可塑性樹脂の高精度界面制御に関する基盤技術開発を実施した。すなわち、CNF 用高分子分散剤として固定化セグメントと分散化セグメントを共に有する A-B 型ジブロック共重合体(図 59)を用い、表面に吸着させることで CNF の疎水化及び樹脂分散化を図った。セルロース表面には多数の水酸基が存在するため、固定化セグメントでは水素結合などを駆動力とした多点相互作用によりセルロース表面に強く吸着し、一方、分散化セグメントは十分な樹脂親和性を付与することで CNF/樹脂界面を強く補強すると考えた。

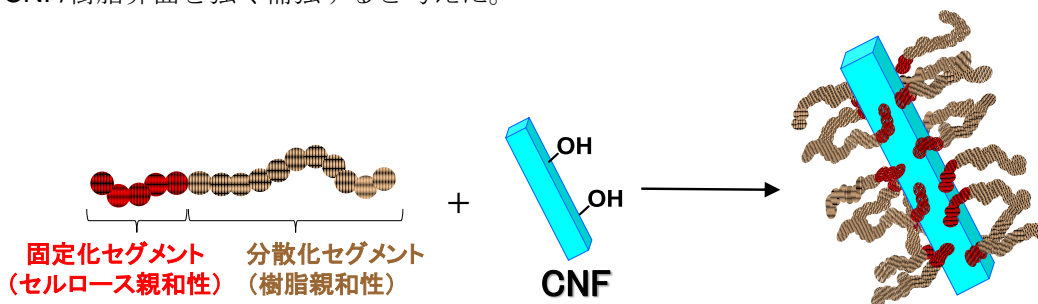


図 59 高分子分散剤による CNF 表面改質の概念図

a) 高分子分散剤による CNF 表面処理

セルロース繊維には針葉樹漂白クラフトパルプ (NBKP) をビーズミルにより機械的解繊処理を施すことで調製した CNF を用いた。分散剤は固体、溶液、懸濁液等の形状で添加しても可能だが、O/W 型エマルションの形状で添加することにより CNF を良好に疎水化し得ることが判明した。具体的には、分散剤を N-methylpyrrolidone (NMP) に溶解後、水を添加することで O/W 型エマルションを作製し、セルロース繊維の水スラリー中へ添加・混合することで分散剤被覆 CNF を調製した。吸着性評価のために、分散剤被覆 CNF を tetrahydrofuran (THF) で処理し、残存量を FT-IR により評価した。図 60a に THF 洗浄回数と分散剤とセルロース成分の FT-IR 強度比の関係を示す。予想通り、一旦吸着した分散剤は、THF がその良溶媒であるにも関わらず、ほとんど脱着しなかった。これは、高分子吸着の場合、多点相互作用により吸着力が非常に強くなるためである。図 60b、c に分散剤吸着前後の CNF シートの水接触角測定結果を示す。吸着前が接触角 48° であったのに対し、分散剤の吸着により 101° にまで上昇した。さらに、分散剤被覆 CNF の有機溶媒分散性を調べたところ、とくに非極性溶媒であるヘキサンやキシレン、トルエン中でも良好に分散することがわかった (図 61)。すなわち親水的な CNF の表面を疎水化することに成功した。

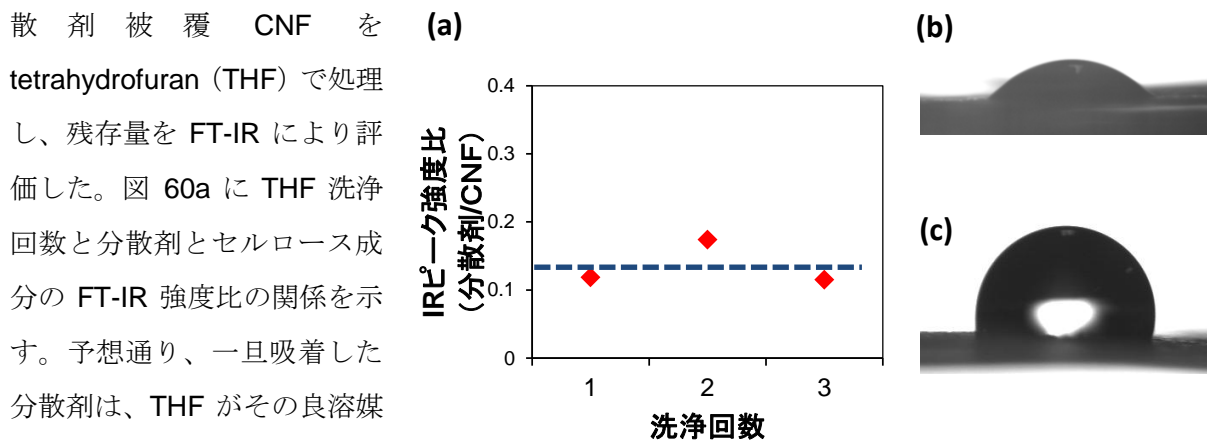


図 60 (a) THF 洗浄回数と分散剤とセルロース成分の FT-IR 強度比の関係、(b) 未処理 CNF 不織布の水接触角写真、(c)分散剤被覆 CNF 不織布の水接触角写真

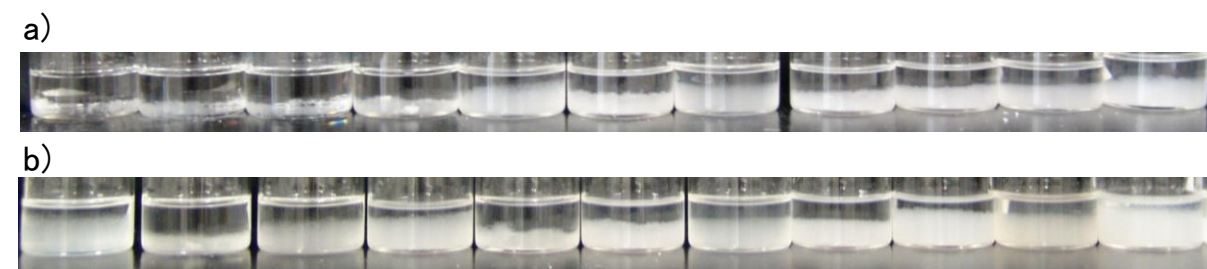


図 61 (a)未処理 CNF 及び(b)分散剤被覆 CNF の有機溶媒分散性。左からヘキサン、p-キシレン、トルエン、THF、1、4-ジオキサン、アセトン、NMP、2-プロパノール、エタノール、DMF、水

b) 高分子分散剤処理 CNF によるポリオレフィン樹脂強化

次に、CNF と分散剤、マトリクス樹脂（高密度ポリエチレン（HDPE）、ないしはポリプロピレン（PP）を混合し、二軸混練機にて複合化後、射出成型することでダンベル型試験体を得た。なお、製造過程において水および極性有機溶媒の除去が必要であるが、本研究では静置減圧乾燥と攪拌しながら減圧乾燥の2種類の手法を試みた。成型体の弾性率及び引張強度は、試験速度を 1.5 mm/min として評価した。その際、支点間距離を 4.5 cm とした。図 64 にダンベル型成型体の応力-ひずみ曲線を示す。HDPE 単独では引張弾性率 0.80 GPa、強度 22 MPa だったが、CNF を 10 wt% 添加することでそれぞれ 1.0 GPa、27 MPa とわずかに上昇した。一方、高分子分散剤を添加したものは、弾性率 2.7 GPa、強度 37 MPa まで上昇した。これはマトリクス樹脂弾性率の 3.3 倍、強度の 1.7 倍の値に匹敵した。さらに、製造工程における乾燥を攪拌しながら行うことで、強度が 44 MPa にまで向上した。このように、分散剤の添加により CNF の補強効果が向上することが明らかとなった。同様に、マトリクス樹脂が PP の場合でも、分散剤添加により CNF の補強効果を高めることができた。

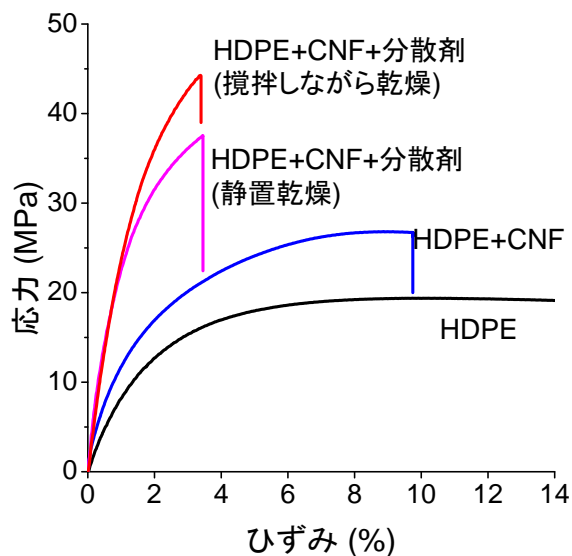


図 64 応力-ひずみ曲線

得られた成型体を X 線 CT 観察に供した。CNF/HDPE 成型体は CNF の凝集が顕著だったが、CNF/分散剤/HDPE 成型体は CNF が樹脂中で良好に分散していることが分かった（図 63a）。興味深いことに、CNF/分散剤/HDPE 成型体の TEM 観察の結果では（図 63b）、樹脂のシシケバブ構造が高度に発達していることが分かった。この高次構造が複合材料の高い弾

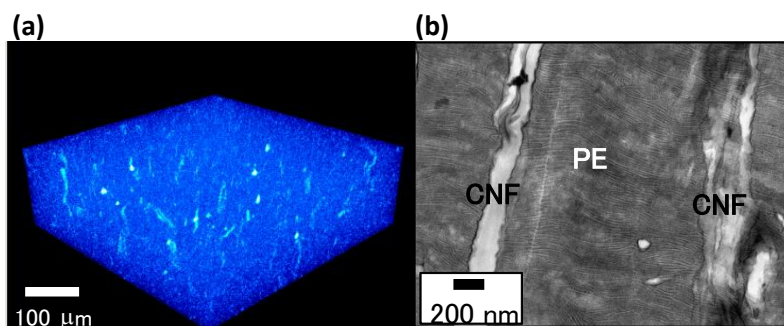


図 63 (a) [HDPE+CNF+分散剤]成型体の X 線 CT 像、(b) [HDPE+CNF+分散剤]成型体の TEM 像

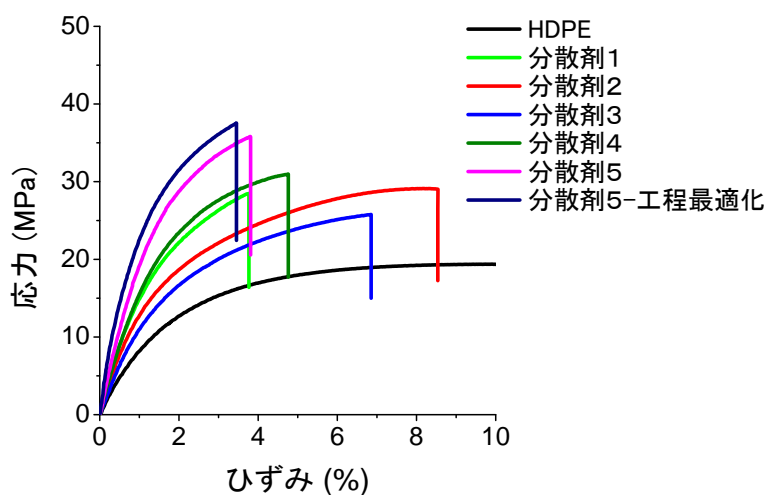


図 62 応力-ひずみ曲線

性率と強度に大きく寄与していることが強く示唆された。

本研究では、上記結果に至る過程で、種々の高分子分散剤を用い CNF/樹脂複合材料を作製した。これまで検討した代表的な 5 種の分散剤を用いて作製した CNF/樹脂複合材料の応力-ひずみ曲線を図 62 に示す。分散剤の種類、すなわち化学構造や分子組成、分子量の違いにより、得られる力学物性が大きく異なることが分かった。さらに、同じ分散剤を用いても、製造プロセス、すなわち分散剤の添加方法（前処理）や混練・成型プロセス、によっても、物性が大きく異なることが判明した。これらの結果は、分散剤を用いて高強度・高弾性率の CNF/樹脂複合材料を作製する上で、以下の点が重要であることを示唆する。

- 1) 高分子分散剤により CNF 表面を十分に疎水化させること（分散剤の吸着過程）
- 2) 熱可塑性樹脂中で良好に CNF を分散させること（前処理、混練・成型過程）
- 3) CNF/樹脂界面の接着性を高める最適な分散剤を選択すること（分散剤の化学構造）
- 4) CNF の配向性を高めること

c) パルプを出発原料とした CNF 強化樹脂複合材料の作製

これまでは予めビーズミル装置で解繊した CNF と高分子分散剤を混合していたが、この手法はバッチ処理となるために、生産性が低い等の欠点があった。一方、本研究開発では二軸押出機による CNF 作製がすでに見出されている。そこで、パルプを出発原料に用い、二軸押出機により CNF 生産、分散剤吸着、樹脂複合化を同時に行うことを試みた。この手法により得られた成型体の引張試験結果を図 65 に示す。CNF を出発原料にしたときと比較して、NBKP を原料とすることで弾性率 3.0 GPa、強度 53 MPa まで上昇した。これはマトリクス樹脂弾性率の 3.6 倍、強度の 2.3 倍の値に匹敵した。この成型体を 160°C で熱プレス後に偏光顕微鏡観察すると、1 μ m 以上の幅を有するパルプがあまり存在しないことから、良好に CNF が生産されたことが判明した。ゆえに、CNF 原料の時と同様に、分散剤存在下で CNF の高い補強率を実現することができた。

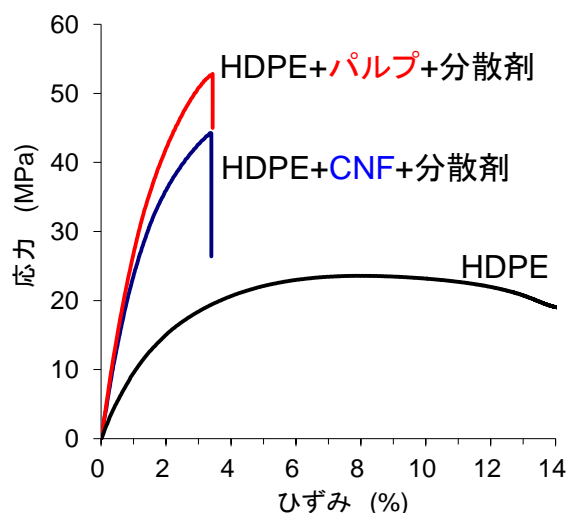


図 65 応力-ひずみ曲線

以上、高分子分散剤を添加することで、CNF を疎水化・非極性化することに成功し、樹脂中における CNF の均一分散を達成した。また、高分子分散剤により CNF/熱可塑性樹脂複合材料の強度、弾性率の向上に成功した。さらに、分散剤存在下でパルプと樹脂の混合物を二軸押出機で解繊混合を行うことでも、高い力学物性を有する CNF/樹脂複合材料を得ることに成功し、目標値とした弾性率 3.0GPa、引張強度 60MPa をほぼ達成した。今後は化学変性 CNF と高分子分散剤を組み合わせることで、より高性能の CNF 強化材料を製造できるといえる。

3. CNF/熱硬化性樹脂の高精度界面制御技術の開発

エポキシ樹脂を対象にCNF/熱硬化性樹脂の高精度界面制御に関する基盤技術開発をCNFへの化学修飾により実施した。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CNFに導入する技術を開発し、変性CNF含有成型品は高い強度物性を示すことを幅広い繊維率において明らかにした。

エポキシ樹脂硬化システムと反応する2種類の変性修飾基をCNFに化学修飾した(A変性、B変性)。A変性CNF(図66)の作製において、過去の合成実験データ、反応の推移を詳細に解析し、DSを制御してA変性CNFを作製することが可能となった。DS=0.2のA変性CNFの作製に時間がかかっていたが、反応条件の更なる見直しにより、短時間でDS=0.4のA変性CNFを作製することが可能となった(A1変性)。また変性化剤を変更して変性部の分子骨格の異なるA変性CNF(A2変性)も作製することができた。

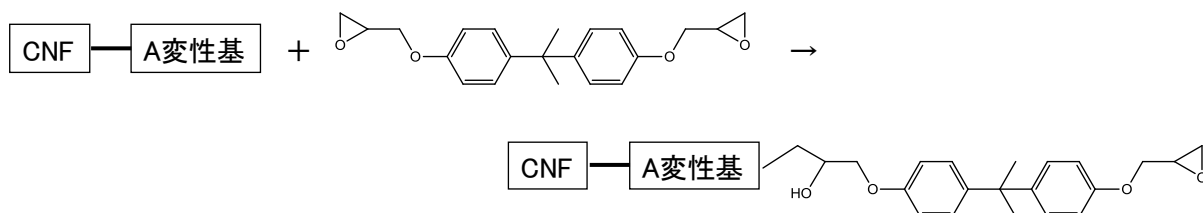


図 66 A変性CNFとエポキシ樹脂との反応イメージ

B変性CNF(図67)は2種類の合成経路(合成経路①、合成経路②)にて作製を検討した。合成経路①でDS=0.4のB変性CNFを作製することができた(B3変性)。しかしこの反応は高温かつ時間が長かったため、B変性基を導入する反応条件を見直した。低温かつ短時間でB変性CNFを作製することができた(B4変性)。B変性基を導入する別の合成方法を更に検討した(合成経路②)。合成経路②の反応条件の詳細な検討により、温和な温度条件下でB変性CNFを作製することができた(B5変性)。この温和な条件を利用し、変性化剤の種類を変更して変性部の分子骨格の異なるB変性CNFを作製する検討を行った。合成経路②を利用し、2種類のB変性CNFを作製することができた(B6変性、B7変性)。

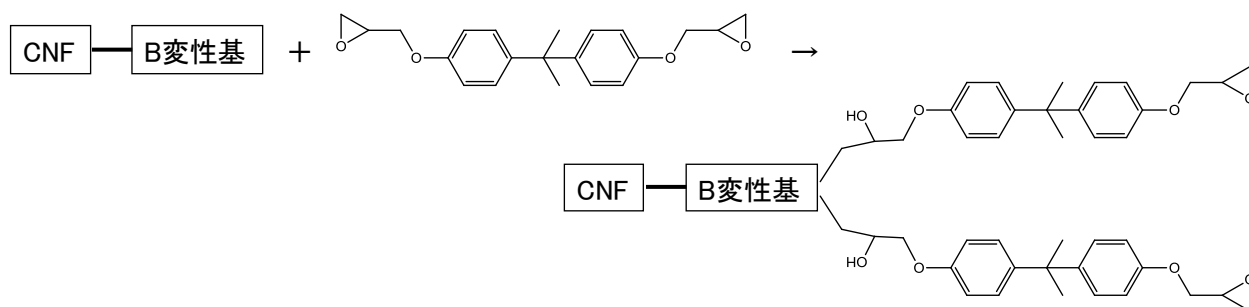


図 67 B変性CNFとエポキシ樹脂との反応イメージ

作製した変性 CNF は最終的にアセトンで洗浄し、アセトン置換変性 CNF スラリーとした。

上記で作製した A 変性、B 変性 CNF をエポキシ樹脂と混合した後、熱硬化させて成型品を作製し、その曲げ強さを測定した。トランスファー成型と圧縮成型の 2 種類の成型方法を用いて成型品を作製した。

トランスファー成型で作製した成型品は CNF 含有量を 4wt% とした。アセトン置換した変性 CNF をエポキシ樹脂と混合して脱アセトンを行った。その後硬化剤を添加してよく混合し、トランスファー成型にて曲げ試験片を作製した。

未変性 CNF および、A1 変性、A2 変性 CNF (共に DS=0.2) を複合化した成型品の曲げ強さを評価した。A1、A2 変性 CNF 含有成型品は、未変性 CNF 含有成型品に比べ、破壊ひずみが約 1.5 倍まで増加し、曲げ強さが約 1.2 倍に向上した (図 68、表 8)。

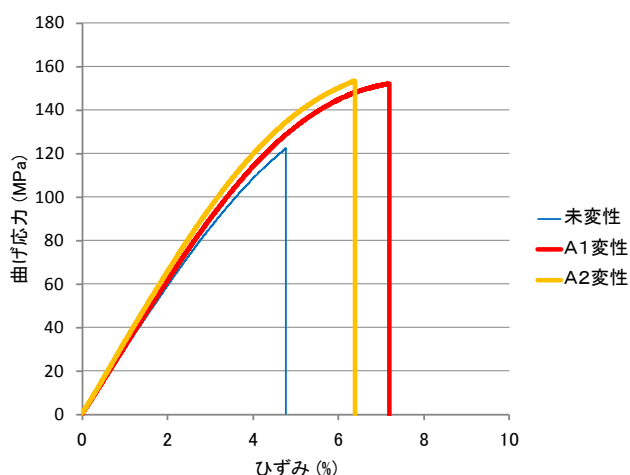


図 68 A 変性 CNF 成型品の曲げ試験(CNF : 4wt%)

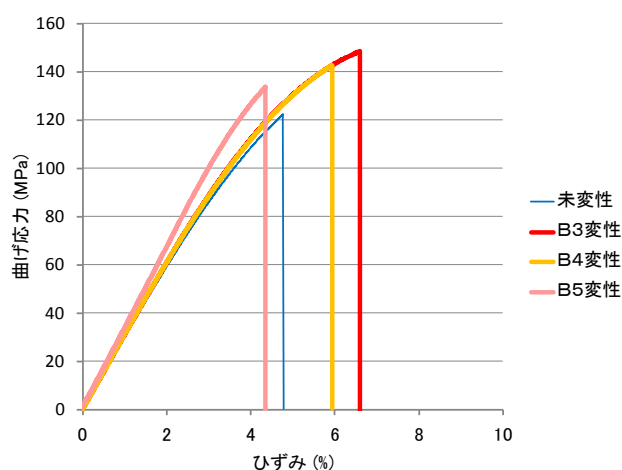


図 69 B 変性 CNF 成型品の曲げ試験(CNF : 4wt%)

表 8 A 変性 CNF 含有成型品曲げ強さ結果(CNF : 4wt%)

変性CNF種類	DS	曲げ強さ	曲げ弾性率
	—	MPa	GPa
未変性	—	120	3.0
A1変性	0.2	150	3.1
A2変性	0.2	150	3.4

表 9 B 変性 CNF 含有成型品曲げ強さ結果(CNF : 4wt%)

変性CNF種類	DS	曲げ強さ	曲げ弾性率
	—	MPa	GPa
未変性	—	120	3.0
B3変性	0.4	150	3.1
B4変性	0.4	140	3.1
B5変性	0.4	130	3.4

同様に B 変性 CNF 含有成型品を作製し、曲げ強さを評価した。B3、B4、B5 変性 CNF 含有成型品は未変性 CNF 含有成型品に比べ、曲げ強さが最大約 1.2 倍に向上した (図 69、表 9)。

次に成型品中の CNF の含有量を高くした系、すなわち繊維率の高い系で各変性 CNF の物性評価を実施した。変性した CNF に含まれていたアセトンを経ノールに溶媒置換し、エタノール置換変性 CNF スラリーを作製した。このスラリーを濾過、乾燥してエタノールを除去し、変性 CNF シートを作製した。作製した変性 CNF シートに硬化剤を含んだエポキシ樹脂を含浸させ、エポキシ樹脂含浸変性 CNF シートを作製した。作製したシートを積層してプレス成型を行い、変性 CNF 含有成型品を作製した。作製した CNF の含有量は約 40%であった。変性 CNF 含有成型品から曲げ試験片を切り出し、曲げ強さを測定した。未変性 CNF を含有した成型品も同様に作製し評価を行った。CNF を含有していないエポキシ樹脂と硬化剤の成型品は、注型にて作製し、物性評価を行った。

CNF を含有していない成型品に比べ、未変性 CNF 高含有成型品の曲げ強さは 1.2 倍、弾性率は 2.4 倍に向上した。次に A1 変性 CNF 高含有成型品の物性を評価すると、未変性 CNF 高含有成型品よりも更に物性が向上し、CNF を含有していない成型品に対して曲げ強さは約 1.3 倍、弾性率は 2.7 倍に向上した。この様に A1 変性 CNF 高含有成型品は、未変性 CNF 高含有成型品よりも物性が向上することが確認された。作製した A1 変性 CNF 含有成型品の比重は 1.3 であった (図 70、表 10)。

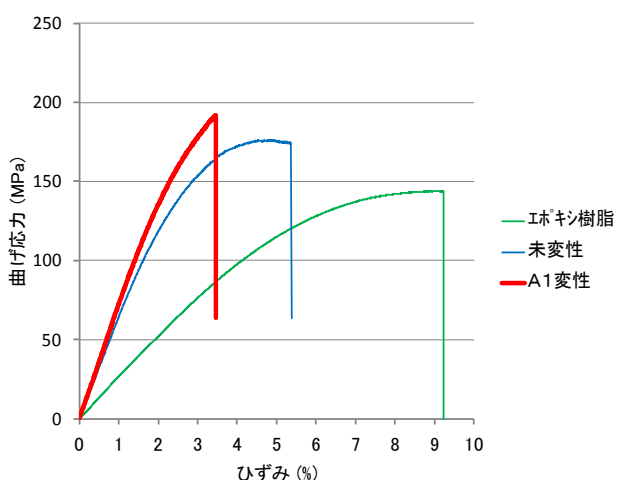


図 70 A 変性 CNF 高含有成型品の曲げ試験 (CNF : 40wt%)

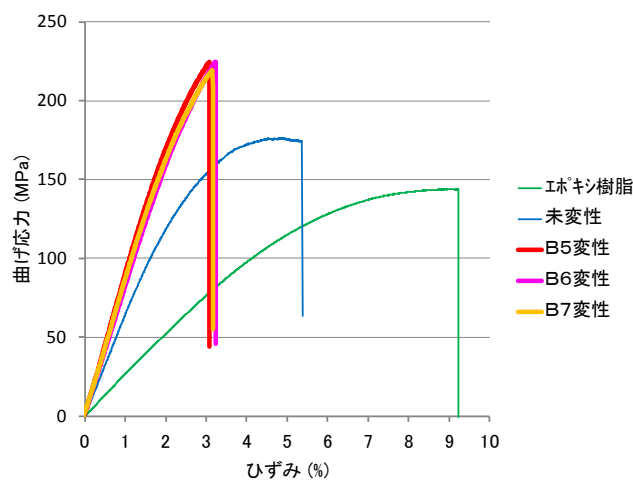


図 71 B 変性 CNF 高含有成型品の曲げ試験(CNF : 40wt%)

表 10 A 変性 CNF 含有成型品曲げ強さ結果(CNF : 40wt%)

変性CNF種類	DS	曲げ強さ	曲げ弾性率
	—	MPa	GPa
エポキシ樹脂 (CNF含有無し)	—	140	2.7
未変性	—	180	6.4
A1 変性	0.4	190	7.2

同様に B5、B6、B7 変性 CNF 高含有成型品も作製し、物性を評価した。エポキシ樹脂のみの成型品と比べると B5、B6、B7 変性 CNF 含有成型品の曲げ強さは約 1.6 倍、弾性率は約 3 倍に向上した。作製した成型品の比重は 1.3~1.4 であった (図 71、表 11)。

以上、CNF の含有量が高い系でも、A 変性 CNF、B 変性 CNF を含有した成型品の両方で物性の向上が確認された。

表 11 B変性 CNF 含有成型品曲げ強さ結果(CNF : 約 40wt%)

変性CNF種類	DS	曲げ強さ	曲げ弾性率
	—	MPa	GPa
エポキシ樹脂 (CNF含有無し)	—	140	2.7
未変性	—	180	6.4
B5変性	0.4	220	9.1
B6変性	0.4	220	8.3
B7変性	0.4	220	8.7

続いて、CNFの作製方法を変更し、より高いアスペクト比(HA: High Aspect)を有するCNFを作製した(HA-CNF)。HA-CNFに対してDS=0.3でA変性を行った(A変性HA-CNF)。未変性HA-CNF及びA変性HA-CNFをエタノールに溶媒置換した後、前述の繊維率の高い系での方法により成型品を作製した。作製した成型品のCNF含有量は40wt%であった。通常の未変性CNFについても同様に成型品を作製し、曲げ試験評価を行った。結果を表12に示す。

通常の未変性CNF(ビーズミル解繊品)を含有する成型品に比べて、アスペクト比の高い未変性HA-CNFを含有する成型品においては、破断ひずみは減少するものの曲げ強さは1.2倍に、弾性率は1.3倍に向上した。さらに、未変性HA-CNFを含有する成型品に比べて、A変性HA-CNFを含有する成型品は、破断ひずみは減少するものの曲げ強さは1.1倍に、弾性率は1.1倍にさらに向上した。この値は、通常のCNFにA変性を行い作製した成型品に比べて曲げ強さは14%、曲げ弾性率は46%も向上している。A変性より高い補強効率を示したB変性を高アスペクト比のCNFに行うことで、より高強度、高弾性のCNF強化エポキシ樹脂材料が得られるといえる。

表 12 高アスペクト比含有成型品曲げ強さ結果 (DS : 約 40%)

成形品	CNF種類	変性種類	DS	曲げ強さ	曲げ弾性率
			—	MPa	GPa
未変性CNF	通常	—	—	171	7.3
未変性HA-CNF	高アスペクト比	—	—	204	9.4
A変性HA-CNF	高アスペクト比	A変性	0.3	216	10.5
A変性HA-CNF	高アスペクト比	A変性	0.4	208	9.6

一般的なガラス繊維強化プラスチックの曲げ強さは180MPa、弾性率は10GPa、比重が1.8程度である。今回の検討で得られた変性CNF含有成型品の強度物性は繊維率40%においてより軽量(比重1.4)ではほぼ同等の弾性率、1.2倍の曲げ強度を示した。変性CNFを自動車用高機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。

4. CNF 強化自動車用樹脂材料部材化プロセスの開発

4.1 微細発泡による軽量化

ポリプロピレン樹脂 (PP)、ポリエチレン樹脂(PE)を対象に CNF/樹脂複合体の微細発泡に関する基盤技術の開発を行った。CNF を複合化することによる発泡成形性の向上及び発泡体の物理特性の向上について評価した。

a) CNF 強化ポリプロピレン樹脂の発泡成形

二軸押出機を用いた未変性パルプとポリプロピレン樹脂 (PP) を湿潤状態での混練により複合化し、厚さ 4mm の短冊状に射出成形した (CNF 含有率 10wt%、20wt%、30wt%、50wt% のものを以下 CNF10%PP、CNF20%PP、CNF30%PP、CNF50%PP と称す)。同様に PP を厚さ 4mm の短冊状に射出成形した (以下 PP100% と称す)。PP100%、CNF10%PP、CNF20%PP、及び CNF30%PP を熱プレス機により厚さ 1mm に圧縮成形した後、動的粘弾性測定装置で 25mm φ パラレルプレートを用いた構成により、測定温度 170°Cにおいて周波数分散測定を行い貯蔵弾性率 G' の周波数依存性を測定した。測定結果を図 72 に示す。CNF の含有率が増加すると、同一の周波数での G' が増加したことから弾性率が増加することが、周波数に対する G' の傾きが減少したことから流動性が低下することがそれぞれ確認された。

PP100%、CNF10%PP を物理発泡剤として超臨界 CO_2 を用いたバッチ式の減圧発泡法により発泡し、得られた発泡体断面を電子顕微鏡 (SEM) にて観察した。撮影した画像を図 73 に示す。発泡温度 140°C では、PP100%、CNF10%PP とともに数百 nm ~ 1µm 程度の径を持つ気泡がごくまばらに観察されたのみであった。発泡温度 150°C では、PP100% で数百 nm ~ 1µm 程度の径を持つ気泡がまばらに確認されたのに対し、CNF10%PP では 1µm 未満の気泡が高い数密度で観察された。これは、PP と CNF の界面において PP よりも気泡が生成しやすく、PP のみではまばらにしか気泡が生成されない条件においても、CNF 強化 PP においては、多くの気泡が生成されたためと考えられる。160°C では、PP100% では数百 µm の径を持つ比較的大きな

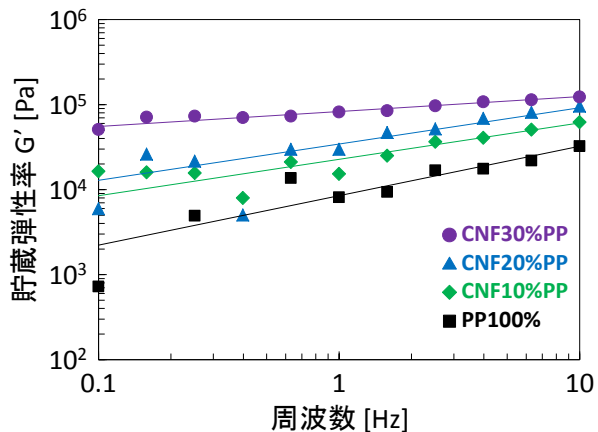


図 72 CNF 強化 PP の貯蔵弾性率の周波数依存性 (測定温度: 170°C)

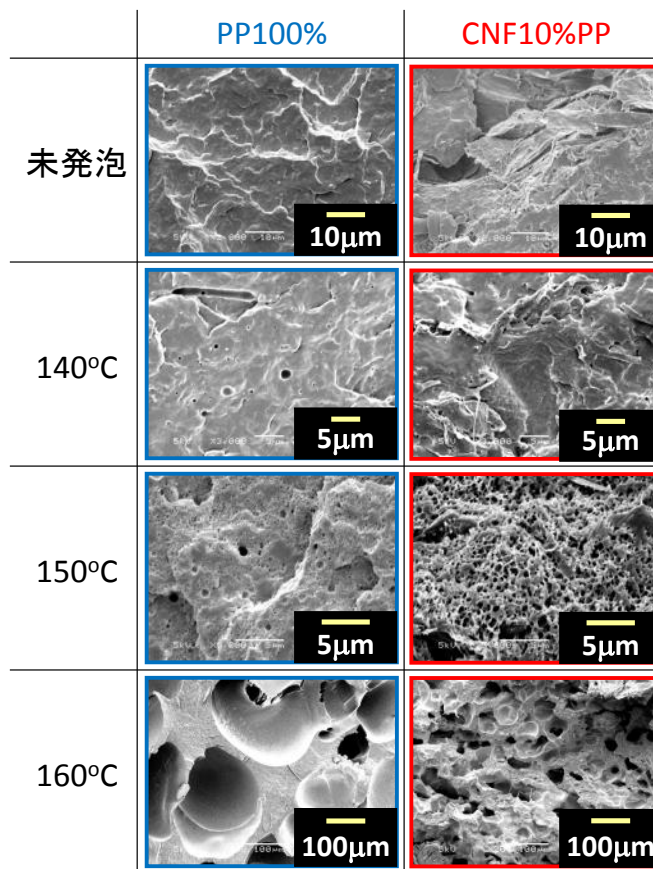


図 73 CNF 強化 PP 発泡体の断面 SEM 画像

気泡が確認されたのに対して、CNF10%PP では 100 μm 以下程度の気泡が観察された。これは、CNF を含有することで熔融状態での貯蔵弾性率が増加し、気泡の成長が抑制されたためと考えられる。

発泡温度を 150 $^{\circ}\text{C}$ から 160 $^{\circ}\text{C}$ の範囲で変化させて作製した PP100%、CNF10%PP、CNF20%PP、CNF30%PP の発泡体の比重を図 74 に示す。発泡温度が低く、CNF 含有率が高いほど比重が大きくなった。発泡温度 160 $^{\circ}\text{C}$ で得られた PP100%、CNF10%PP、CNF20%PP、CNF50%PP の発泡体の断面画像から計測した気泡径及び気泡数密度を図 75 に示す。CNF 含有率が高い程気泡径は小さく、気泡数密度は高くなった。このように CNF の存在は、生成する気泡数を増加させ、得られる発泡体の気泡を小さくする方向に働き、CNF 含有率を変えることで、得られる発泡体の気泡径、気泡数密度、比重を制御できることが明らかになった。

PP100%の未発泡、CNF30%PP の未発泡体、及び CNF30%PP の発泡体の曲げ試験及び荷重たわみ温度試験を行った。比重に対する曲げ弾性率を

図 76 に、比重に対する曲げ強度を図 77 に、比重に対する荷重たわみ温度を図 78 にそれぞれ示す。

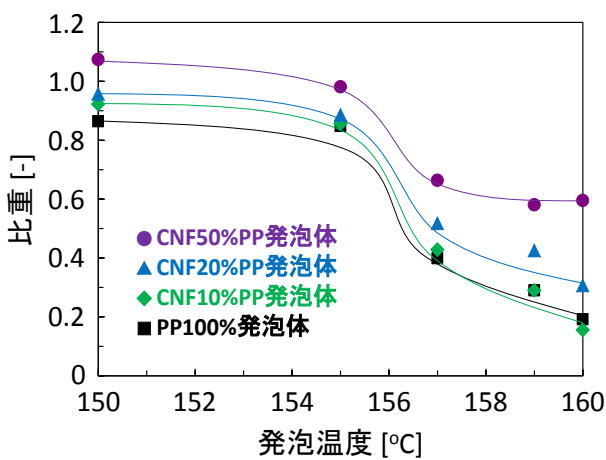


図 74 CNF 強化 PP 発泡体の比重の温度依存性

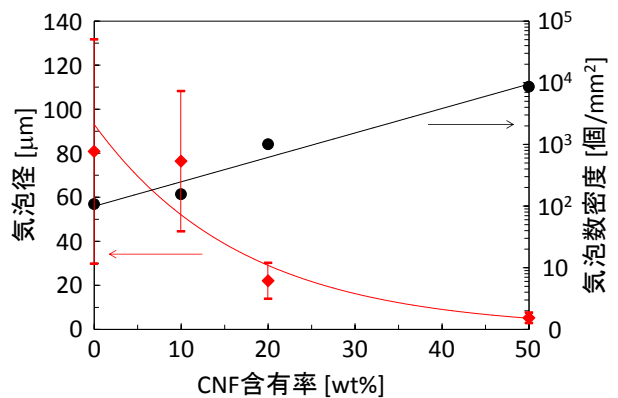


図 75 CNF 強化 PP 発泡体の気泡径及び気泡数密度の CNF 含有率依存性 (発泡温度: 160 $^{\circ}\text{C}$)

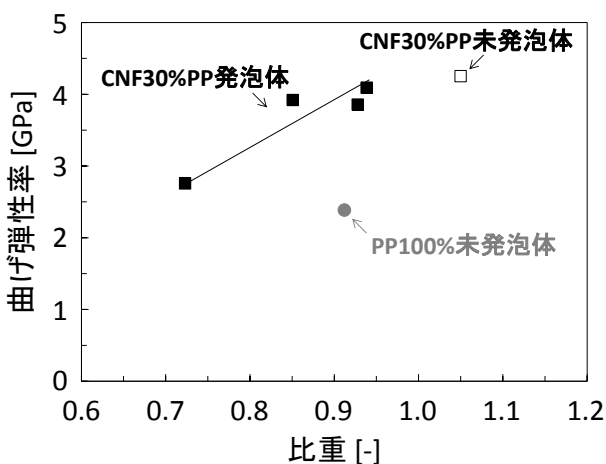


図 76 CNF 強化 PP 発泡体の比重に対する曲げ弾性率

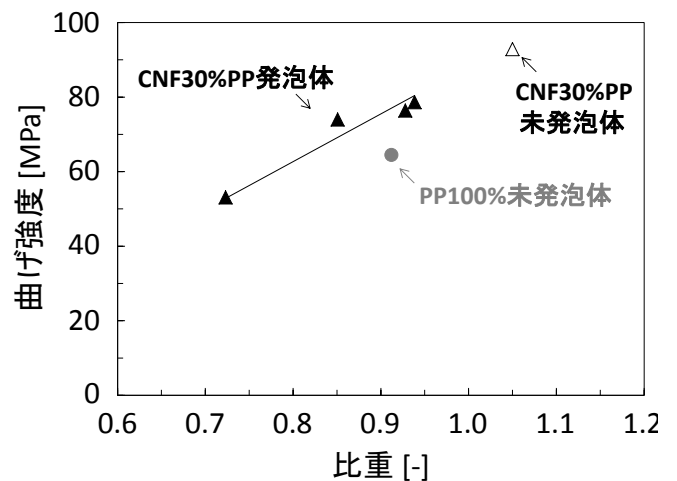


図 77 CNF 強化 PP 発泡体の比重に対する曲げ強度

PP に CNF を 30%複合化することで比重は 0.9 から 1.05 へと増加するものの、弾性率、強度はそれぞれ約 1.8 倍、約 1.4 倍に増加し、荷重たわみ温度は 38°C増加した。

それに対して発泡温度を変化させることで作製した比重の異なる CNF30%PP 発泡体の曲げ弾性率、曲げ強度、荷重たわみ温度は、発泡体の比重の低下に伴いいずれも減少したが、PP100%未発泡体と同じ比重であるにもかかわらず約 1.4 倍の弾性率、1.1 倍の強度、27°C高い荷重たわみ温度を示した。また、PP 未発泡体と同等の曲げ弾性率を比重 0.7 で得ることができた。これは、PP を用いている部材の重量を増加させることなく性能を向上させることが出来ることを示す。

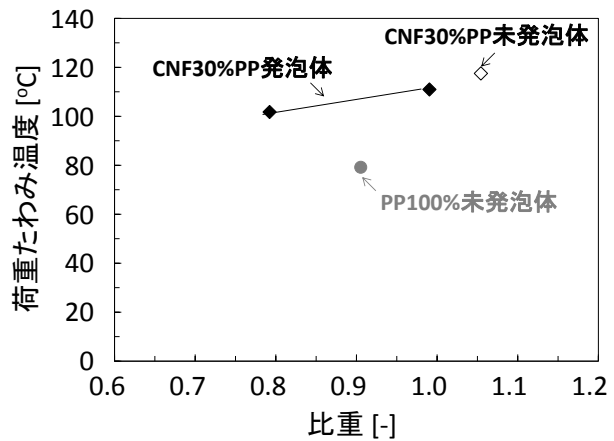


図 78 CNF 強化 PP 発泡体の比重に対する荷重たわみ温度 (負荷 : 0.45MPa)

b) 疎水変性 CNF 強化高密度ポリエチレンのバッチ式発泡成形

疎水変性 CNF と高密度ポリエチレン (HDPE) とを二軸押出機を用いて複合化を行い、厚さ 1mm のダンベル状に射出成形した (CNF 含有率 10wt%、15wt%のものを以下変性 CNF10%PE、変性 CNF15%PE と称す)。同様に未処理 CNF と HDPE とを二軸押出機を用いて複合化を行い、厚さ 1mm のダンベル状に射出成形した (CNF 含有率 10wt%のものを以下 CNF10%PE と称す)。また、HDPE のみを短冊状に射出成形した (以下 PE100% と称す)。

次に、HDPE100%、CNF10%PE、変性 CNF10%PE を動的粘弾性測定装置で 8mm φ パラレルプレートを用いた構成により、周波数 1Hz、昇温速度 2°C/min で温度分散測定を行い貯蔵弾性率 G' の周波数依存性を測定した。サンプルは一旦熔融状態でプレートに密着させた後、測定開始温度まで冷却してから測定を開始した。測定結果を図 79 に示す。PE100%はその融点である 125°C付近で急激に貯蔵弾性率 G' が低下し 10^5 Pa 以下になった。一方、CNF10%は 130°C付近での G' が PE100%に比べて一桁近く増加したが温度の上昇により減少し、160°C以上では、PE100% とほぼ同等の値を示した。これは、PE と CNF の親和性が低いため、温度が上がり PE の弾

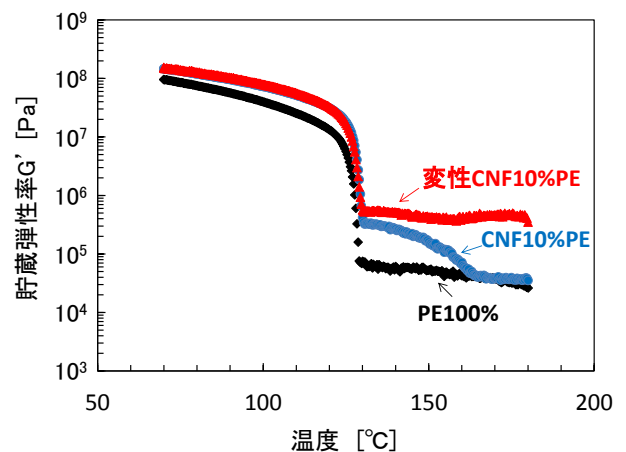


図 79 CNF 強化 HDPE の貯蔵弾性率の温度依存性 (周波数 : 1Hz、昇温速度 : 2°C/min)

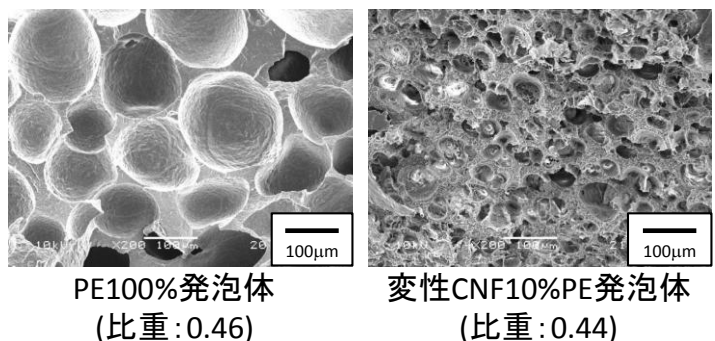


図 80 変性 CNF 強化 HDPE と HDPE の発泡体断面 SEM 画像 (発泡温度 : 125°C)

性が低下すると CNF と PE が分離したものと考えられる。これに対し CNF を疎水化学処理した変性 CNF10%PE は、130°C付近での G'が CNF10%PE よりもさらに高く、温度の上昇に対してもほぼ一定の値を示した。これは、疎水変性により CNF と PE の親和性が上昇し、PE 中での CNF の分散性、及び界面接着性が向上したためと推測される。

続いて、発泡前サンプルの平行部を短冊状に切り出し、物理発泡剤として超臨界 CO₂を用いたバッチ式の減圧発泡法により得られた発泡体の断面を SEM にて観察した。発泡温度 125°Cで作製した PE100%及び変性 CNF10%PE の発泡体断面画像を図 80 に示す。これら 2 つの発泡体は同程度の比重であるが、変性 CNF10%PE の発泡体の方が気泡径は小さく気泡数密度は高くなった。変性 CNF10%PE の熔融状態での G'の増加により、気泡成長が抑制されたためと考えられる。発泡温度 123.5°Cで作製した CNF10%PE 及び変性 CNF10%PE の発泡体断面画像を図 81 に示す。これら 2 つの発泡体は同程度の比重であるが、変性 CNF10%PE の発泡体の方が気泡径は小さく気泡数密度は高くなった。変性 CNF10%PE 中での CNF の分散性が向上し CNF と PE の界面積が増加して、界面で生成する気泡数が上昇したこと、変性 CNF10%PE の熔融状態での G'の増加により気泡成長が抑制されたことが原因と考えられる。このように CNF 含有に加えて、その表面処理によっても得られる発泡体の気泡径、気泡数密度は変化することが明らかになった。

また、発泡温度 125°Cで作製した PE100%及び変性 CNF10%PE の発泡体の気泡壁表面の SEM 画像及び気泡壁断面の透過型顕微鏡画像(TEM)を図 82 に示す。変性 CNF10%PE の未発泡体で確認された PE 結晶のシシカバブ構造が発泡体の気泡壁においてもネットワークを形成して存在することが確認された。

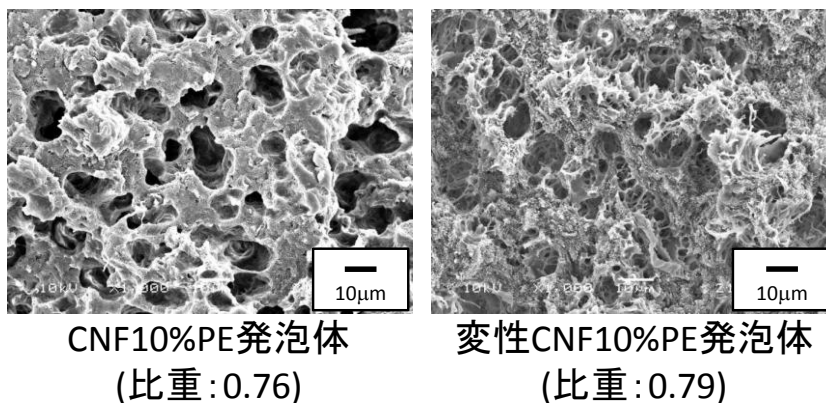


図 81 未変性及び変性の CNF 強化 HDPE 発泡体の断面 SEM 画像 (発泡温度 : 123.5°C)

PE100%、CNF10%PE、変性 CNF10%PE、変性 CNF15%PE の発泡体の曲げ試験を行った。比重に対する曲げ弾性率を

図 83 に、比重に対する曲げ強度を図 84 に示す(塗りつぶしが未発泡体、白抜きが発泡体を示す)。いずれの発泡体も比重の減少に伴い弾性率が直線的に低下した。

同一比重における発泡体の弾性率は PE100%、CNF10%PE、変性 CNF10%PE、変性 CNF15%PE の順に増加しており、CNF 含有率の増加、疎水変性が弾性率の増加に有効であることが分かる。また、自動車材料で一般的に用いられて

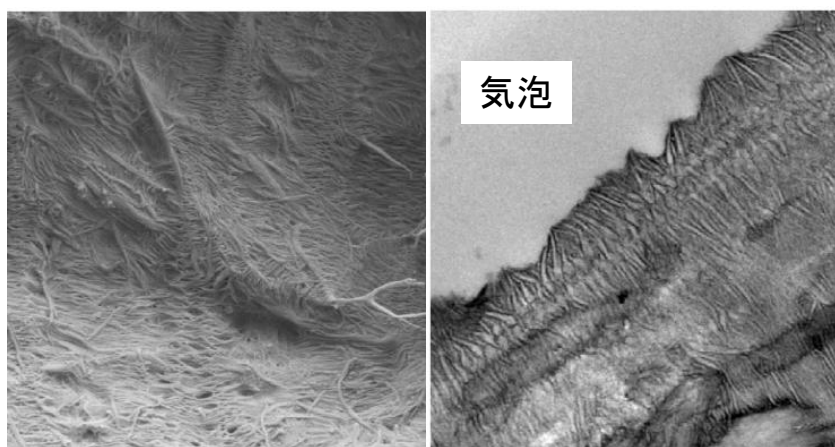


図 82 気泡壁の画像 (左 : 気泡壁表面の SEM 画像、右 : 気泡壁断面の TEM 画像)

いるタルク 10wt%含有 PP の弾性率が比重 1.05 程度で 2GPa であることを考慮すると、変性 CNF 強化 HDPE の発泡体は同等の弾性率を保ちつつ大幅な軽量化（比重 0.5）、材料削減が期待できる。曲げ強度も同様の傾向であった。

PE100%及び変性 CNF10%PE の発泡体の荷重たわみ温度試験の結果を図 85 に示す。変性 CNF10%PE の発泡体は PE100%よりも軽量でより高い荷重たわみ温度を示すことが分かった。比重 0.7 で約 100℃の HDT が得られていることは CNF 強化の優れた効果として特筆すべき点である。

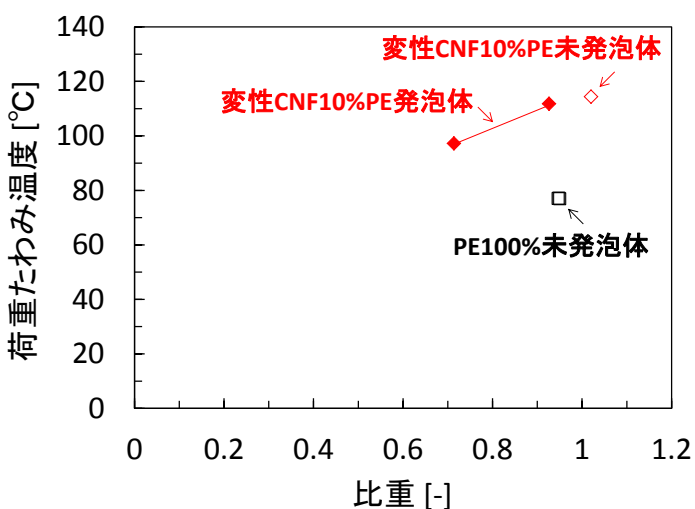
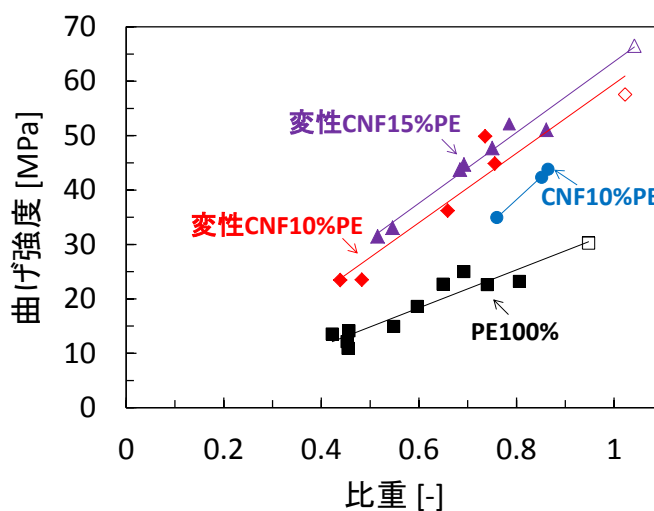
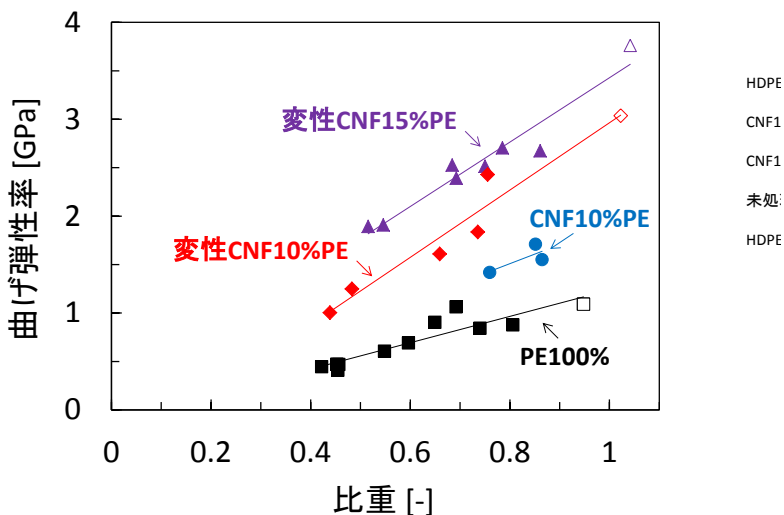


図 85 変性 CNF 強化 HDPE 発泡体の比重に対する荷重たわみ温度 (負荷 : 0.45MPa)

ASa処理CN
ASA処理CN
① HDPE未

c) 疎水変性 CNF 強化 HDPE の超臨界流体を用いた発泡射出成形

開発疎水化処理 CNF 強化 HDPE について、より高い生産性を有するプロセスでの検討を行うため、超臨界流体を利用した発泡射出成形(Mucell)により発泡体の作製を行った。

二軸押出機を用いた疎水変性パルプと PE の混練により複合化を行い、ペレットを作製した(CNF 含有率 5wt%、10wt%のものを以下変性 CNF5%PE、変性 CNF10%PE と称す)。PE100%、変性 CNF5%PE、及び変性 CNF10%PE のペレットを Mucell によりシリンダー温度 160°C、金型温度 40°Cの条件で発泡体を作製した。得られた発泡体断面を SEM にて観察した。発泡剤に N₂を用いた場合の発泡体断面を図 86 に示す。いずれの発泡体も表面から順に気泡を含まないスキン層と比較的小さな気泡を含む層、比較的大きな気泡を含むコア層を形成した。PE100%に比べ変性 CNF5%PE、及び変性 CNF10%PE の発泡体はより細かな気泡が得られた。

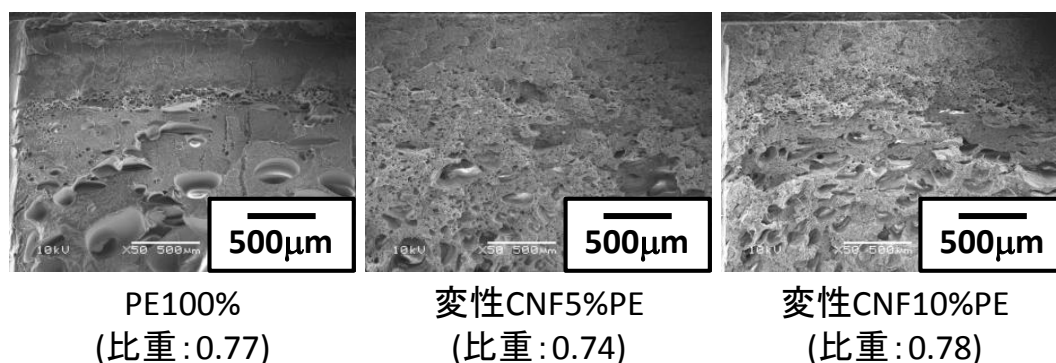


図 86 Mucell により作製した発泡体の断面 SEM 画像 (発泡剤 : N₂、シリンダー温度 : 160°C、金型温度 : 40°C)

PE100%、変性 CNF5%PE、及び変性 CNF10%PE の未発泡体及び発泡体の曲げ試験及び荷重たわみ温度試験を行った。比重に対する曲げ弾性率を図 87 に、比重に対する曲げ強度を図 88 に、比重に対する荷重たわみ温度を図 89 にそれぞれ示す(白抜きが未発泡、丸印が超臨界 CO₂ 発泡、ダイヤ印が超臨界 N₂ 発泡を表す)。

発泡体の曲げ弾性率、曲げ強度、荷重たわみ温度は、発泡体の比重の低下に伴いいずれも減少したが、CNF10%PE 発泡体は PE100%未発泡体の 3/4 の比重しかないが、その約 1.4 倍の弾性率、1.1 倍の強度、約 20°C高い荷重たわみ温度を示した。

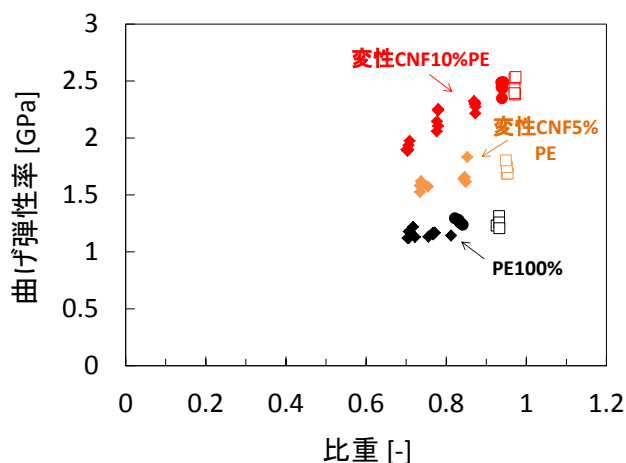


図 87 Mucell により作製した発泡体の曲げ弾性率

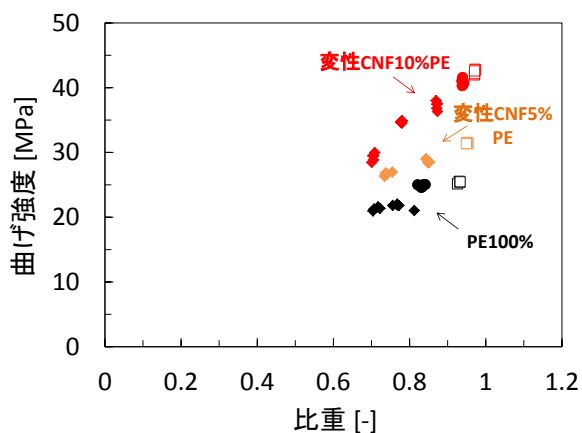


図 88 Mucell により作製した発泡体の曲げ強度

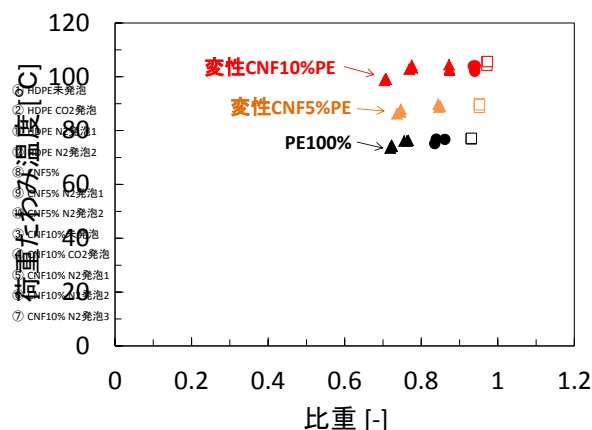


図 89 Mucell により作製した発泡体の荷重たわみ温度 (負荷荷重 : 0.45MPa)

d) 疎水変性 CNF 強化 HDPE の熱膨張性マイクロカプセルによる発泡成形

疎水変性 CNF 強化 HDPE について、高压ガス設備を用いない従来の成形機を用いて発泡成形できるプロセスでの検討を行うため、熱膨張性マイクロカプセル(MC)を用いた方法により発泡体の作製を行った。二軸押出機を用いた疎水変性パルプと HDPE の混練により複合化を行い、ペレットを作製した(CNF 含有率 10wt%、15wt%、20wt%のものを以下変性 CNF10%PE、変性 CNF15%PE、変性 CNF20%PE と称す)。変性 CNF10%PE、変性 CNF15%PE、及び変性 CNF20%PE のペレットをマスターバッチ状の熱膨張性 MC とドライブレンドした後、発泡しないように短冊状に射出成形した。その後、熱プレス機を用いて MC を膨張させ発泡体を作製した。得られた発泡体断面を SEM にて観察した。発泡体断面を図 90 に示す。

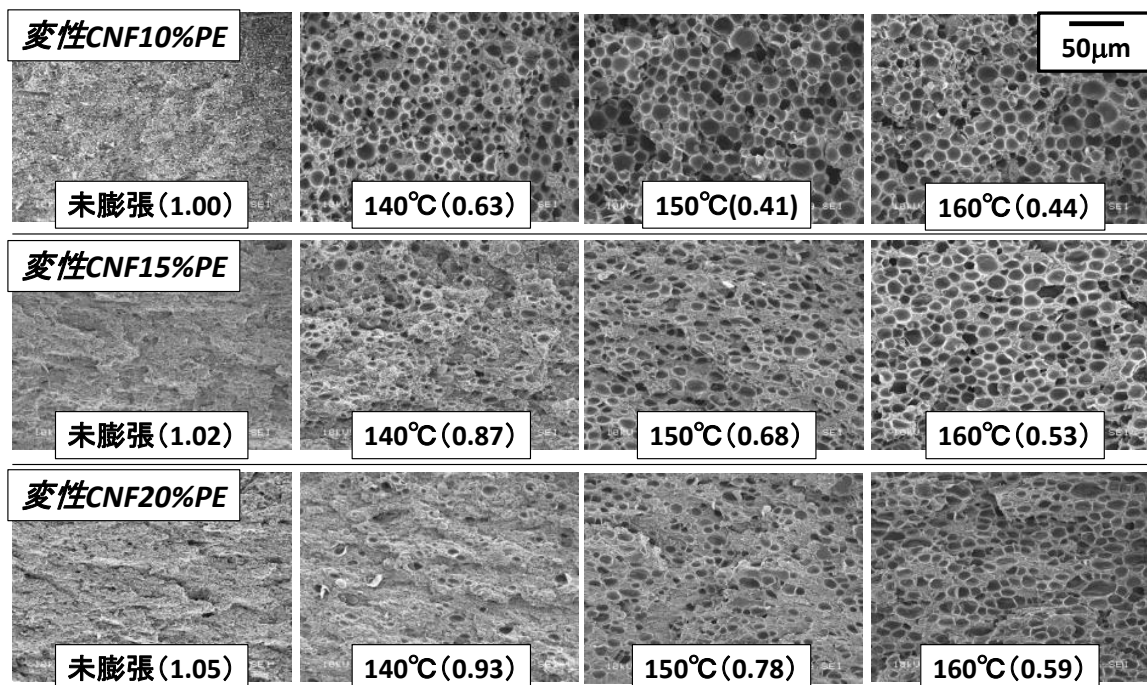


図 90 熱膨張性マイクロカプセルを用いて作製した発泡体の断面 SEM 画像 (図下枠内はプレス温度、()内は比重を表す。)

いずれの発泡体も球状の独立気泡を有し、気泡径はプレス温度が低く、CNF含有率が高いほど小さくなった。

また、熱膨張性MCにより発泡させた変性CNF10%PE発泡体、Mucellにより作製したCNF10%PE発泡体、変性CNF10%PE未発泡体、及びPE100%の熱伝導率をレーザーフラッシュ法により測定した結果を図91に示す。熱伝導率の値は発泡体の比重が低下するにつれて減少したが、Mucellで作製したCNF10%PE発泡体より熱膨張性MCで作製したCNF10%PE発泡体の方が独立気泡を多く含み、気泡内での気体の対流が抑制されるため低い熱伝導率を示した。

以上、PP、PEの発泡成形に関してCNFを複合化することで、樹脂との界面での気泡生成促進効果及び貯蔵弾性率の増加による気泡成長の抑制効果にみられる気泡制御性を示すことに加え、発泡体の曲げ弾性率、曲げ強度、荷重たわみ温度等の物理特性の向上を示すことが明らかになった。また、このことは超臨界二酸化炭素を用いたバッチ式のプロセスのみならず、生産性の高い射出発泡成形においても確認された。また、熱膨張性マイクロカプセルを用いた発泡成形においては、CNF複合化によりカプセルの膨張性に影響を及ぼすことが確認された。

バッチ式の減圧発泡法において、変性CNFによる補強効果と気泡微細化効果が相まって、自動車部材として多用されている比重1.05のタルク10%含有PPと同等の曲げ弾性率(2GPa)を比重0.5で達成した点は、本研究の特筆すべき点である。CNF強化により自動車部材の大幅な軽量化が期待できる。

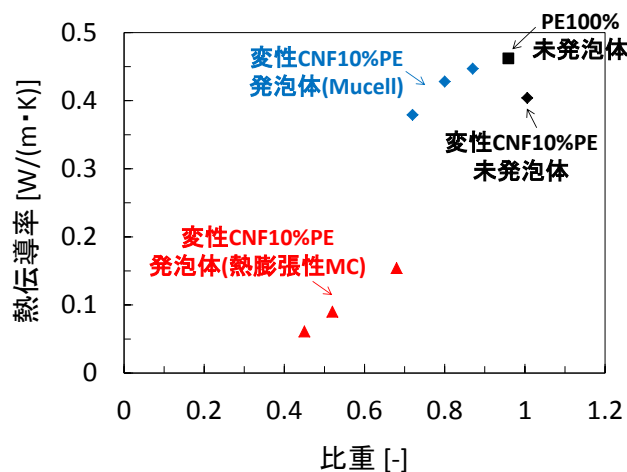


図 91 発泡体の比重に対する熱伝導率

4.2 CNF 染色技術の開発および染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の開発

CNF に対して染色技術を応用した新規材料の開発を試みた。CNF と同じセルロース素材である綿糸や綿布帛への染色加工は古くから行われ、CNF に対しても応用が可能である。CNF と樹脂を複合化した高強度材料の開発が進められている中で、CNF を染色するメリットは、樹脂等との複合化による物性強化と材料着色を同時に実現できるということである。材料着色の観点からみると、既存の顔料等による着色とは異なる染料独特の色合い（色彩・色相）を得ることが可能となり、複合材料の高付加価値化に繋がる。

a) CNF の染色

CNF の染色は反応染料を用いて行った。反応染料は綿に対して一般的に使用される染料であり、繊維中の水酸基と化学結合できる反応基を持ち、繊維と共有結合することにより染着する。そのため、この染料を用いた染色は、湿潤堅ろう性に優れ、セルロース系繊維の染色に広く用いられている。また、CNF を化学修飾して、その部分に染料を吸着させることにより CNF の染色を行った。また、染色した CNF 同士の混合を行い、色の変化について検討を行った。

図 92 に反応染料で染色した染色 CNF 分散液の様子を示す。図に示す様に鮮やかに染色された CNF 水分散液が得られた。また、染色時の染料濃度や染色時間により色の濃さを調整できることが分かった。

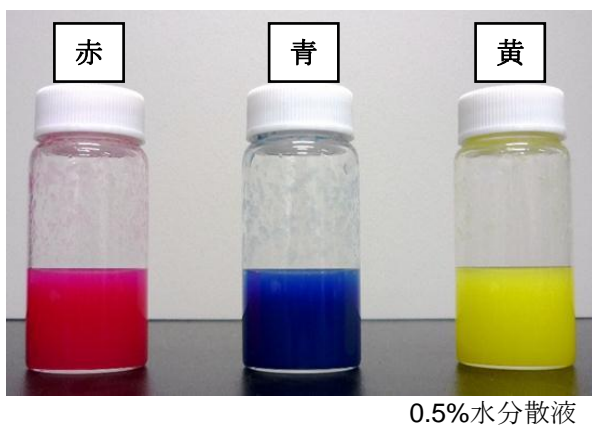


図 92 反応染料で染色した CNF 水分散液



図 94 同条件で染色した CNF および綿布



図 93 染色 CNF 水分散液の混合

同様に CNF の化学修飾および染料の吸着により鮮やかに染色された CNF 分散液が得られた。得られた染色 CNF 水分散液は混合することにより多彩な色表現が可能であることが分かった (図 93)。また、CNF の染色性について検討を行うため、同条件で綿布を染色し、染色 CNF と比較したところ、CNF は非常に濃色に染まっていることが分かった (図 94)。図 94 は帯状の綿布の上に円形にシート化し、乾燥させた染色 CNF を置いたものである。

b) 染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の作製

より均一な複合材料の作製のため、マトリックス樹脂に粉末を用いた。当初技術では、CNF 水分散液と樹脂粉末を混合し混濁液の状態にし、乾燥させた後、熔融混練を行い CNF/熱可塑性樹脂複合材料を作製した場合、CNF の解繊が一定以上進むと、複合材料中で CNF の凝集が起こった。そのため、CNF 水分散液と樹脂粉末の混合方法を改善し、均一な CNF/熱可塑性樹脂複合材料の作製方法を見出した (改良技術) (図 95)。

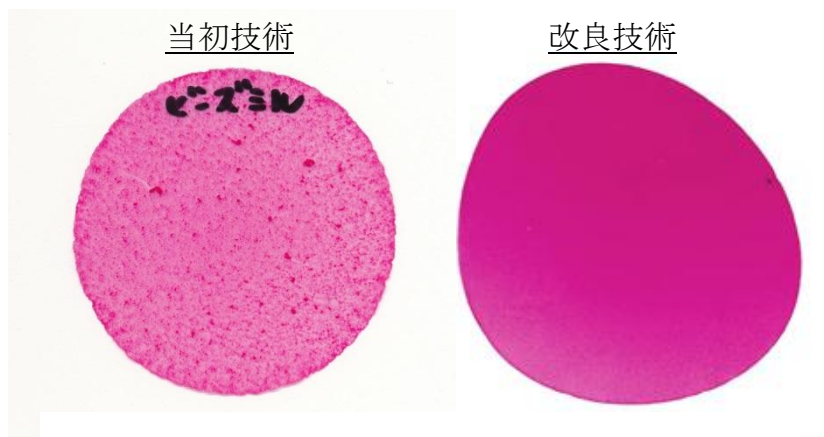


図 95 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の作製方法の改良

改良技術を用いた染色 CNF/ポリプロピレン (PP) 複合材料 (CNF 含有率 10%) の作製を行った。熔融混練前の混合物は淡色であったが、熔融混練後の複合材料は濃色に変化した (図 96)。また、CNF 混合物または CNF 複合材料同士の混合を行い、調色の可否について観察を行い、いずれの状態でも調色が可能であることを確認した。混練の後、プレス成型し、シート化した染色 CNF/PP シートの外観写真を図 97 に示す。



図 96 染色 CNF/PP 複合材料の色調

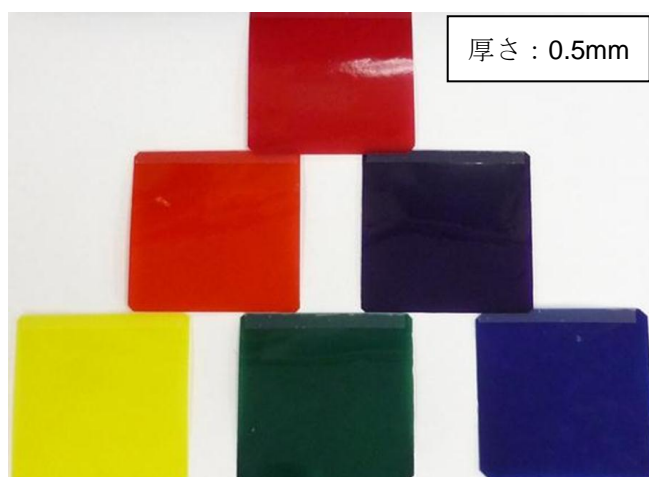


図 97 染色 CNF/PP 複合シートの色調

c) 染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の物性評価

作製した染色 CNF/PP 複合材料 (CNF 含有率 10wt%) について物性評価を行った。未染色 CNF/PP 複合材料 (CNF 含有率 10wt%) は PP 単体に比べて弾性率の向上が見られ、さらに染色 CNF/PP 複合材料では未染色のそれと比べても弾性率の向上が見られた (表 13)。

染色 CNF と親和性を持つ官能基を導入した CNF を作製し、染色 CNF/化学修飾 CNF/PP 複合材料 (総 CNF 含有率 10wt%) を作製し、物性評価をおこなった。PP 単体と比較して、曲げ特性および耐衝撃性の相反する両物性向上が見られた。本検討により、材料着色と物性強化を同時実現する材料設計が可能であることが分かった (表 14)。

表 13 染色 CNF/PP 複合材料の物性評価

	弾性率(GPa)	強度(MPa)	伸び率(%)
PP 単体	1.83	41.5	26.70
未染色 CNF/PP	2.11	40.1	8.63
染色 CNF/PP	2.30	40.5	23.97

表 14 染色 CNF/化学修飾 CNF/PP 複合材料の物性評価

	曲げ弾性率(GPa)	曲げ強度(MPa)	2.75 J-N	5.5 J-R
PP 単体	1.97	53.6	1.88	20.55
CNF 複合材料	2.26	57.8	2.94	29.9

Izod 衝撃試験

2.75 J-N : 2.75 J ハンマーによりノッチ側を打撃

5.5 J-R : 5.5 J ハンマーによりノッチと反対側

d) 染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料 (色見本) の作製

染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の色見本の作製を、染色 CNF と PE の複合化により行った。染色 CNF (赤)、同 (黄)、および同 (青) を各々 PE と複合化した。また作製した赤、黄、および青の複合材料について比率を変えて混合し、染色 CNF/PE 色見本 (CNF 含有率 10wt%) を作製した (図 98)。また、染色 CNF を少量添加した化学修飾 CNF/PE 射出成型体の作製を行った (図 99)。

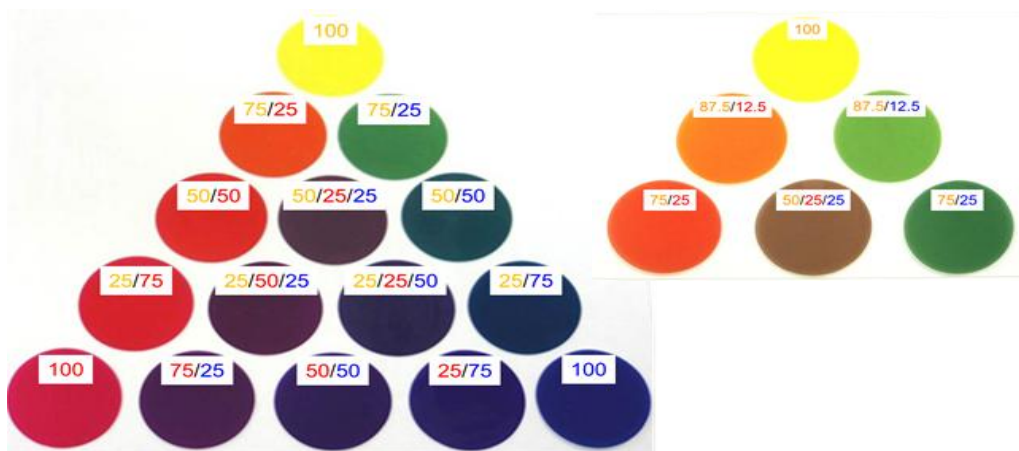


図 98 染色 CNF/PE 色見本



図 99 染色 CNF 射出成形体（ミニカー）

e) 染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料（黒およびモノトーン）の作製

黒の染料を用いて CNF の染色を行った。水分散液および複合材料の状態では黒であったが、複合材料に対して酸化チタンを添加し白度を高め、モノトーンの表現を試みたところ青味が強く表れるようになった（図 100）。青味が強い染色 CNF（黒）に対し、同（黄）、および同（赤）を色相が消える状態（モノトーン）になるように調色した（図 101）。調色により作製した染色 CNF（モノトーン）/PE と未染色 CNF/PE を任意の割合で混合し、酸化チタンで隠ぺい性を高め、染色 CNF/PE 色見本（モノトーン）の作製に成功した（図 102）。

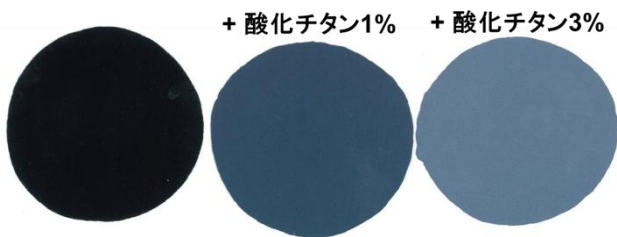


図 100 酸化チタン添加が染色 CNF（黒）/PE 複合材料の色調に与える効果

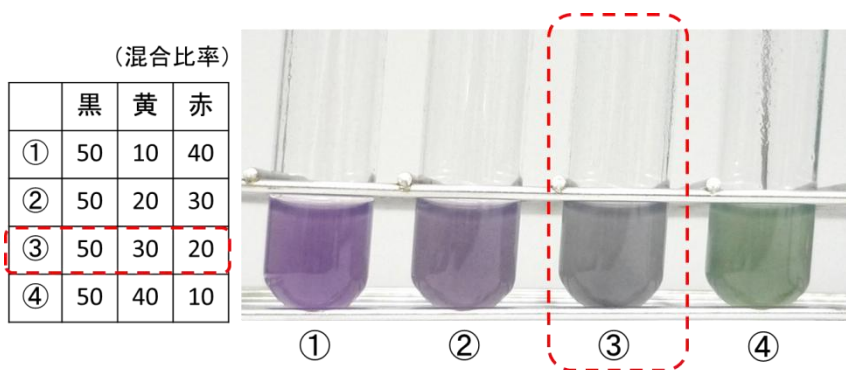


図 101 染色 CNF（黒）水分散液の調色

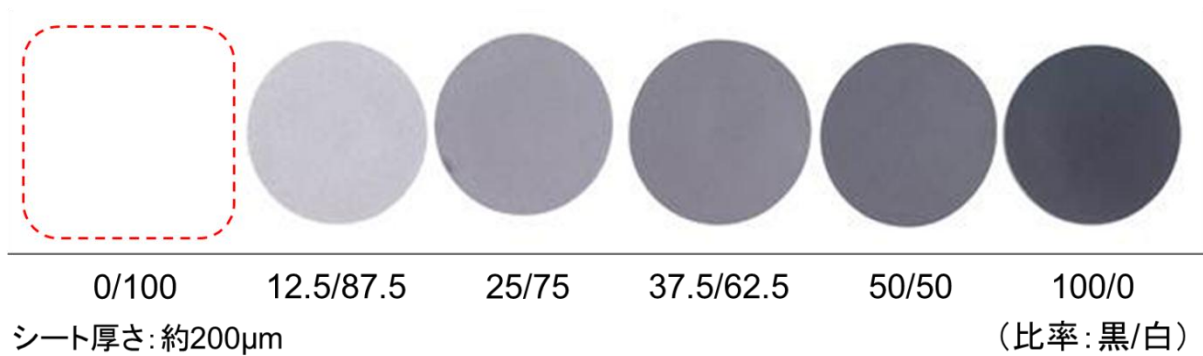


図 102 染色 CNF/PE 色見本 (モノトーン)

以上、CNF の染色および染色 CNF と熱可塑性樹脂との複合化に関する基盤技術を綿（セルロース）に対する種々の染色方法を基に開発した。綿に対する染色方法を応用することにより、CNF への染色方法を確立した。得られた染色 CNF は、濃色、且つ鮮やかな色彩を持つことが分かった。染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料についても、濃色、且つ鮮やかな色彩を持つ染色複合材料が作製出来、且つ、CNF 複合化による物性の向上が見られ、材料着色と物性強化の同時実現が可能であることが分かった。色の調整については、CNF の染色、染色 CNF 分散液、染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の作製過程等で、容易に行えることを明らかにした。また色見本の作製により、多彩な色表現が可能であることを明らかにした。

4.3 化学修飾パルプを用いた CNF 強化自動車用樹脂材料部材化プロセスの開発

2.2 で報告した疎水変性により CNF と樹脂との親和性が改善されたことで、樹脂中での CNF 凝集を抑制し、CNF を均一分散させた高物性の強化材料を得ることに成功した。しかし、このプロセスの課題として、原料となる CNF の製造工程および CNF と樹脂とのコンパウンディング工程にコストがかかることがあげられる。紙の原料パルプは CNF の集合体であり、パルプを解繊すると CNF になるが、CNF のレベルまでナノ化するためにはビーズミルやグラインダー、高圧ホモジナイザーといった特殊な装置が必要であり、ナノ化処理には多大な時間を要する。CNF は親水性で水への分散性が良く、水系で行ったほうが CNF の生産効率が高いため、ナノ化処理は通常水系で行われる。そのため、疎水性のポリオレフィンと複合化するためには脱水工程が必要となるが、脱水工程を経ることで CNF が凝集し、複合材料の強度特性に悪影響を及ぼすことがわかっている。

そこで本研究開発では、CNF を製造してから疎水変性および樹脂との複合化をするのではなく、パルプから直接製造できるプロセスを開発し、CNF 強化材料の生産性を向上させることを目標とした。

a) 変性パルプ/HDPE のコンパウンディング

疎水変性 CNF、未変性パルプ、疎水変性パルプを原料として二軸押出機(スクリー径 15mm、L/D=45、押出条件 140°C、回転数 200rpm) で HDPE とコンパウンディングし、CNF 率 10%の各材料の物性評価を行うとともに X 線 CT と電子顕微鏡を用いて複合材料中の繊維の観察を行った。なお、電子顕微鏡観察では、複合材料を 160°C のキシレン中に浸漬させて HDPE を除去して繊維だけ取出し観察した。原料のパルプはリファイナー処理で表面を軽く毛羽立たせたパルプを用いた。結果を図 103 に示す。

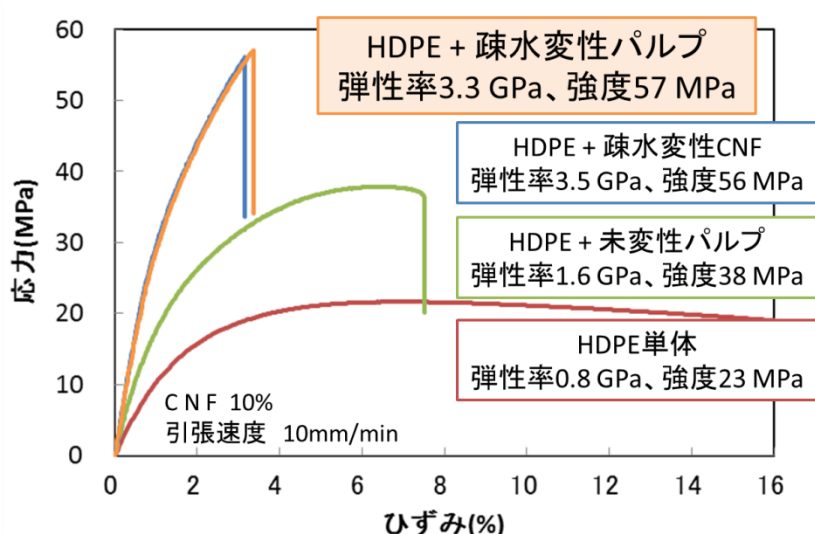


図 103 複合材料の引張特性

2.2 で述べた様に HDPE の引張特性が弾性率 0.8GPa、強度 23MPa であるのに対し、疎水変性 CNF は HDPE との親和性が良く界面が強化されているため複合材料は弾性率 3.5GPa、強度 56MPa と高い補強効果を示す。また、CNF 凝集のない分散性の良い材料が得られていることが複合材料の X 線 CT 像から判明している。一方、未変性パルプでは材料中には 10 μ m 以上の未解繊パルプ繊維が観察され、二軸押出機でのコンパウンディング工程(溶融混練)ではナノ解繊しないことがわかった。ナノ解繊していないことに加えてパルプと HDPE の界面が弱いため、複合材料の引張特性は弾性率 1.6GPa、強度 38MPa

と低かった。これに対して、疎水変性パルプは二軸押出機でのコンパウンディング時に CNF のレベルまで解繊し、さらに複合材料の引張特性は弾性率 3.5GPa、強度 56MPa と高かった。ナノ解繊が促進された要因として、変性処理によりパルプと HDPE との親和性が向上し、二軸押出機で繊維が樹脂側に引き取られやすくなったことが考えられる。このことは、未変性パルプではナノ解繊しなかったことから推察される。パルプが CNF のレベルにまで解繊したことに加えて、HDPE との界面が強化されたことが複合材料の物性向上に繋がったと考えられる。また、線熱膨張係数は HDPE が 248ppm/K、疎水変性 CNF と HDPE の複合材料が 47 ppm/K、疎水変性パルプと HDPE の複合材料が 48 ppm/K であった(図 104)。

以上のことから、本研究で開発した CNF 変性処理を用いれば HDPE との親和性が向上し、パルプを原料としてもコンパウンディング工程でナノ解繊し、CNF を用いた場合と同等の物性を有する複合材料が得られることが判明した(図 105、図 106)。

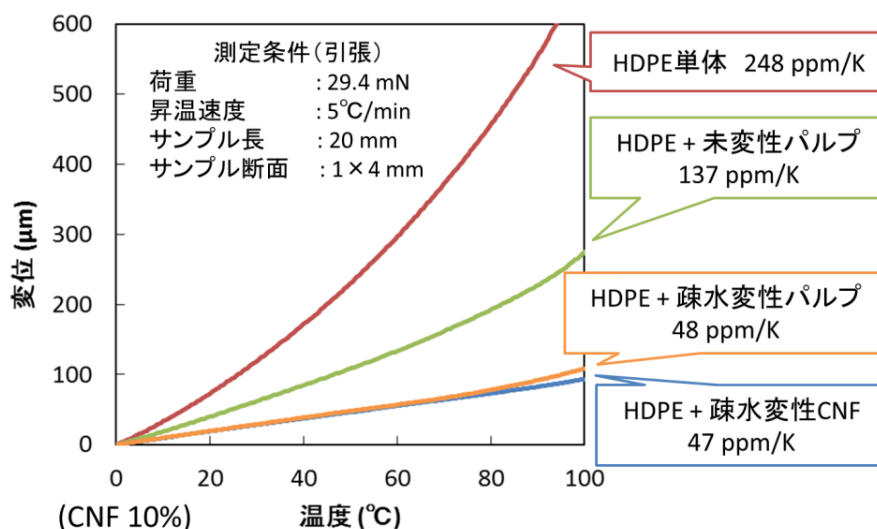


図 104 複合材料の線熱膨張係数

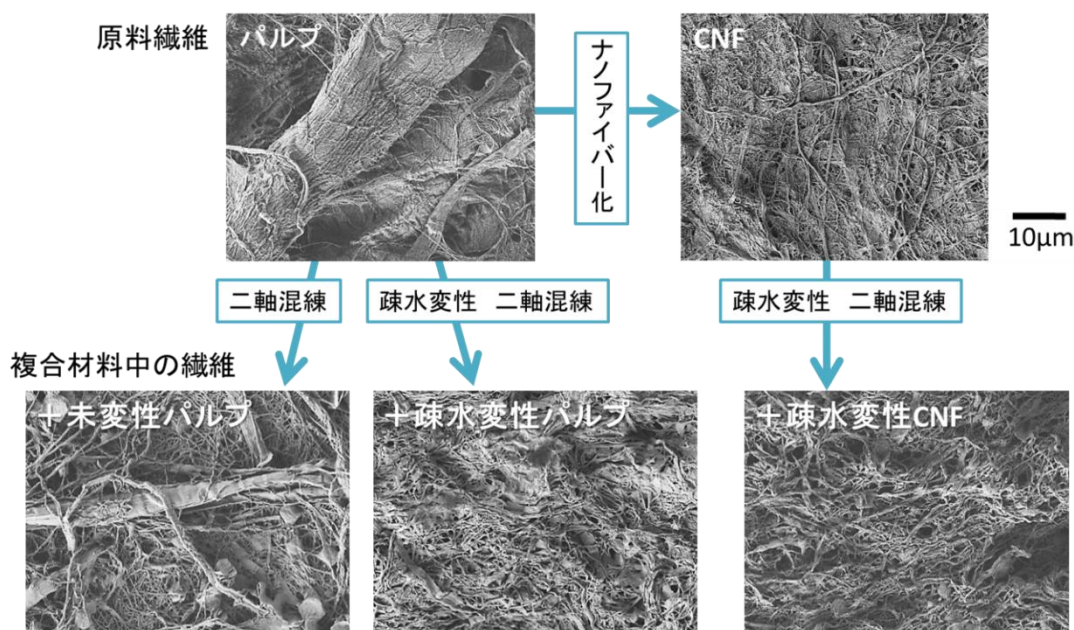


図 105 原料および複合材料中の繊維

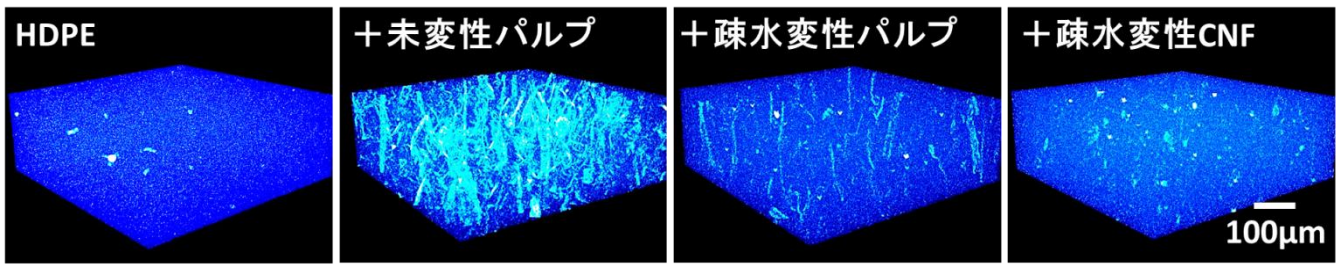


図 106 複合材料の X 線 CT 像

b) コンパウンディング条件の検討

上述の通り、複合材料の X 線 CT 像から、疎水変性パルプを樹脂と混練した場合でも CNF の凝集はなく分散性は良好であるが、数 μm レベルの繊維が残っていることが判明した。そこで、パルプを原料とした複合材料について、物性と解繊性の両方を CNF を原料とした場合と同等レベルにすることを次の開発目標とした。

本プロセスでは樹脂とのコンパウンディング時にパルプのナノ解繊処理も同時に行うため、コンパウンディングに用いる装置や混練条件を最適化することで均一解繊を促進することを検討した。用いた装置は二軸押出機と固相せん断混練装置で、スクリーデザイン、スクリー回転数などの混練条件を変えて複合材料を作成し、物性および解繊性を評価した (図 107)。

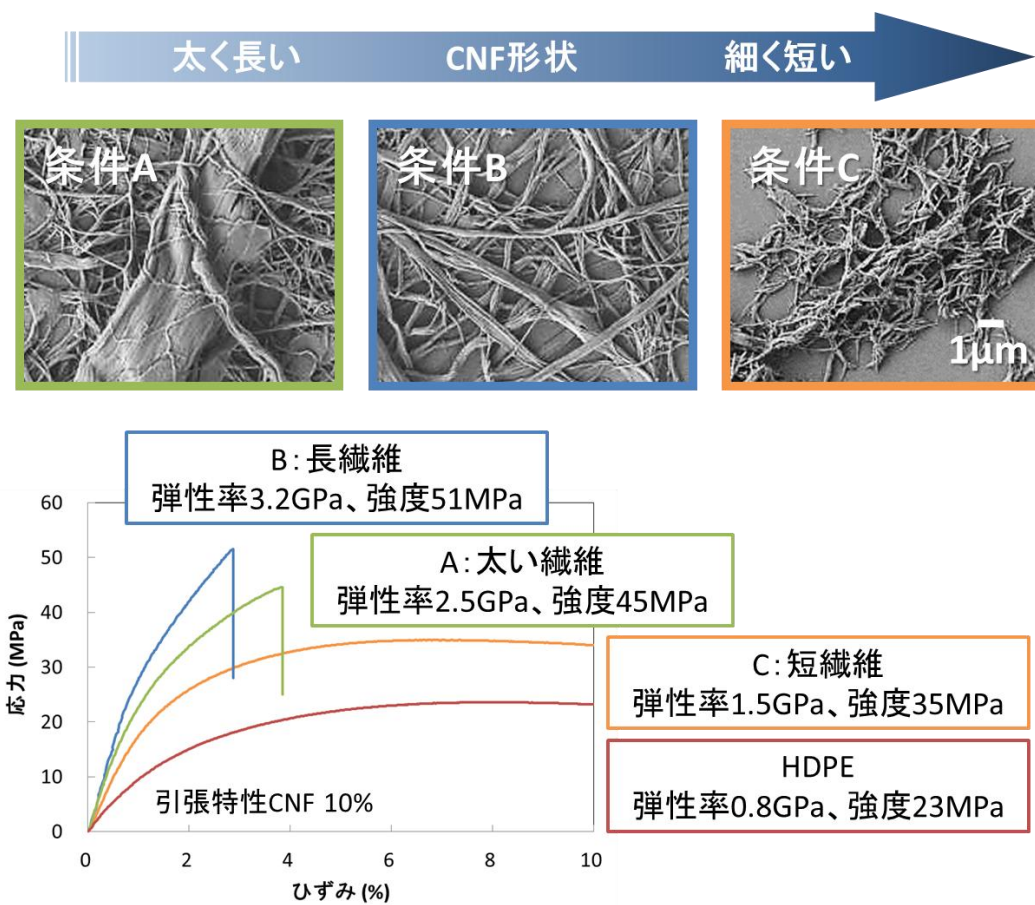


図 107 CNF 形状と引張特性

まず、複合材料中の CNF 形状と引張特性を比較し、どのような CNF が複合材料に適しているか検討した。二軸押出機の混練条件を変えることで 3 種類の形状の異なる CNF を 10% 配合した複合材料を作成した。各材料中の CNF の特徴は、条件 A は数 μm 以上の太い繊維が残っているもの、条件 B は太い繊維は無く、幅 20~数百 nm、長さ数百 μm 以上の長繊維、条件 C は 20~50nm の均一な幅の繊維で長さ数 μm の短繊維の 3 種類である。正確なアスペクト比は測定できていないが、条件 A、B は 1000 以上、条件 C は 100 程度と推測された。条件 A の太い繊維が残っている場合、条件 C の細いが短繊維化している場合、いずれも大きな補強効果はなかった。それに対して条件 B の太い繊維がない長繊維のものが最も物性が良いことが判明し、以上の結果から、細く長い CNF の製造が、複合材料の物性向上に重要であることがわかった。また、今回複合材料中に配合されている CNF はシングルナノファイバー（繊維径 4nm）の集合体であるマイクロフィブリル化セルロース（繊維径 20~数百 nm）であり、1 本の CNF 中に多数の分岐を持ち、分岐した CNF 同士が複雑に絡み合った状態で材料中に存在している。この分岐数については測定方法が見出せなかったため材料物性との相関は現段階では不明であるが、おそらく分岐した状態が材料物性にプラスに働くと考えられる。将来的には、細く長い分岐を持ったマイクロフィブリル化 CNF を用いて、分岐した繊維が相互にネットワークを形成することで、単繊維の CNF やガラス繊維等にはない特性を発揮できると考えている。

次に、細く長い CNF を複合材料中で製造するための最適混練条件について検討した。複合材料中の繊維を電子顕微鏡で観察した結果、1)強く練るタイプのスクリュージェンデザインにすること、2)スクリュージェン回転数を高速にすること、3)コンパウンディングの際に投入する変性パルプと樹脂の比率について、パルプの比率を高くすることで解繊が促進されることがわかった（図 108）。


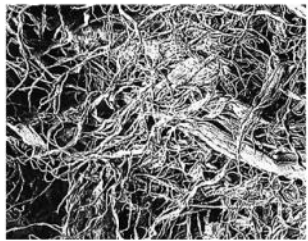

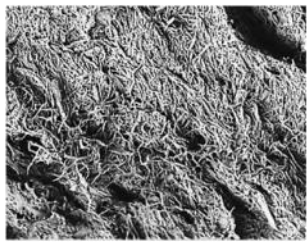

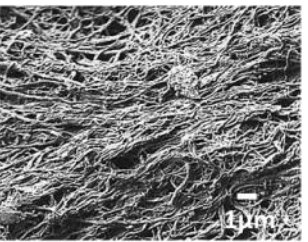
解繊性	スクリュージェンデザイン	スクリュージェン回転数	パルプ/樹脂 比率
×	弱練デザイン 	低速 	パルプ比率 低 
	強練デザイン 	高速 	パルプ比率 高 
	○		

図 108 混練条件と解繊性

これらの知見をもとに混練条件を最適化しパルプのナノ解繊を促進することで、複合材料中の数 μm の繊維を無くすことに成功した。また、二軸押出機よりも固相せん断混練装置においてナノ解繊が促進されることが判明した。固相せん断混練装置は、二軸押出機よりも大きなせん断を材料に加えられることを特徴としており、これによりナノ化が進んだと考えられる。しかし、これらの全ての条件において解繊を進めすぎると短繊維化する現象が見られ、混練条件には CNF 形状が最適となる範囲があり、諸条件の組合せにより混練時に繊維にかかる力を最適化することが重要である。また、混練中に高温になる場

合は熱による樹脂と繊維の劣化を防止するために、混練温度やスクリー回転数を調整する必要がある。なお、固相せん断混練装置は二軸押出機に比べて低温条件で混練できるため、材料の熱による劣化を抑えることが期待できる。

以上の混練条件の最適化の検討において、樹脂が HDPE から PP に変わった場合でも同様の傾向が認められた。すなわち、HDPE で得られた知見を PP にも適用することが可能である。

CNF 強化 HDPE 製造における二軸押出機および固相押出混練装置の最適条件を用いて作成した複合材料について曲げ特性を評価した。また、X 線 CT により解繊性を評価した。その結果、二軸押出機の条件最適化前では曲げ特性は弾性率 2.8GPa、強度 45MPa と高いものの、材料中に数 μm の太い繊維が観察されたが、二軸押出機の条件最適化後は弾性率 3.0GPa、強度 47MPa とさらに高い補強効果を示し、全ての繊維が X 線 CT の分解能 700nm 以下にまで解繊していた。また、固相せん断混練装置を用いた場合でも同様に弾性率 3.1GPa、強度 49MPa の高い補強率で全ての繊維が 700nm 以下まで解繊した材料が得られた (図 109)。

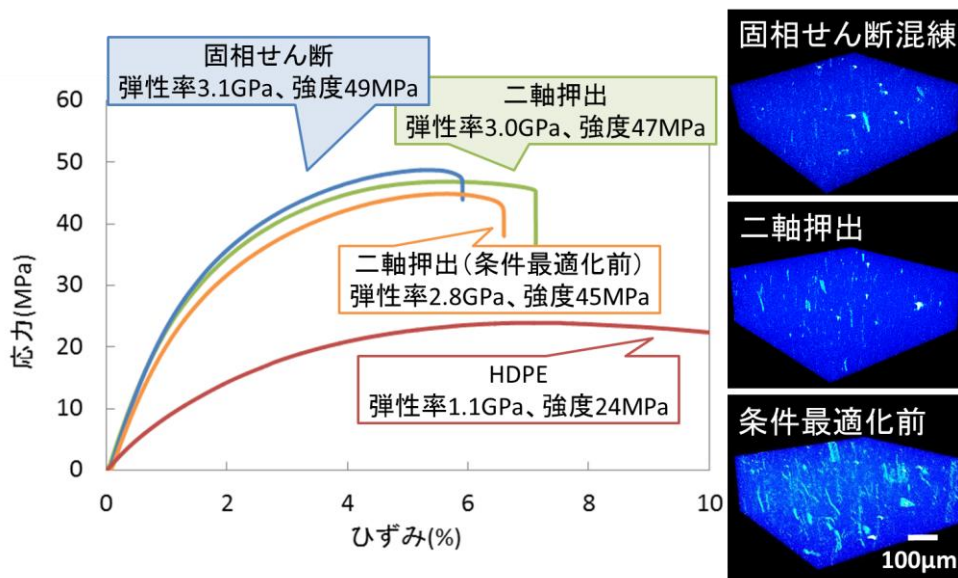


図 109 複合材料の曲げ特性と X 線 CT

以上、従来の CNF 複合材料の製造プロセスでは特殊な装置で製造した CNF をコンパウンディング (熔融混練) することで複合材料を製造していたため、多大な設備投資や処理コストが必要であった。そこでこれに対し本研究により、疎水変性した製紙原料のパルプを樹脂と二軸押出機に投入し、コンパウンディング工程で樹脂との複合化とパルプのナノ解繊を同時に行う製造プロセスを確立し、生産性を大幅に向上させることが可能になった (図 110)。また、CNF を原料にした場合と比べて物性および解繊性ともに同等またはそれ以上の複合材料を得ることに成功した。本プロセスにおいて複合化工程での CNF 化に成功した要因として、パルプを変性し樹脂との親和性を向上させたこと、コンパウンディング工程を最適化したことの 2 点が挙げられる。今後、複合材料中の CNF 形状について平均繊維径やアスペクト比、分岐数等の測定方法を確立し、さらにそれらを制御することが可能になれば、材料特性のさらなる向上や繊維配合比率の削減といった効果が期待できる。

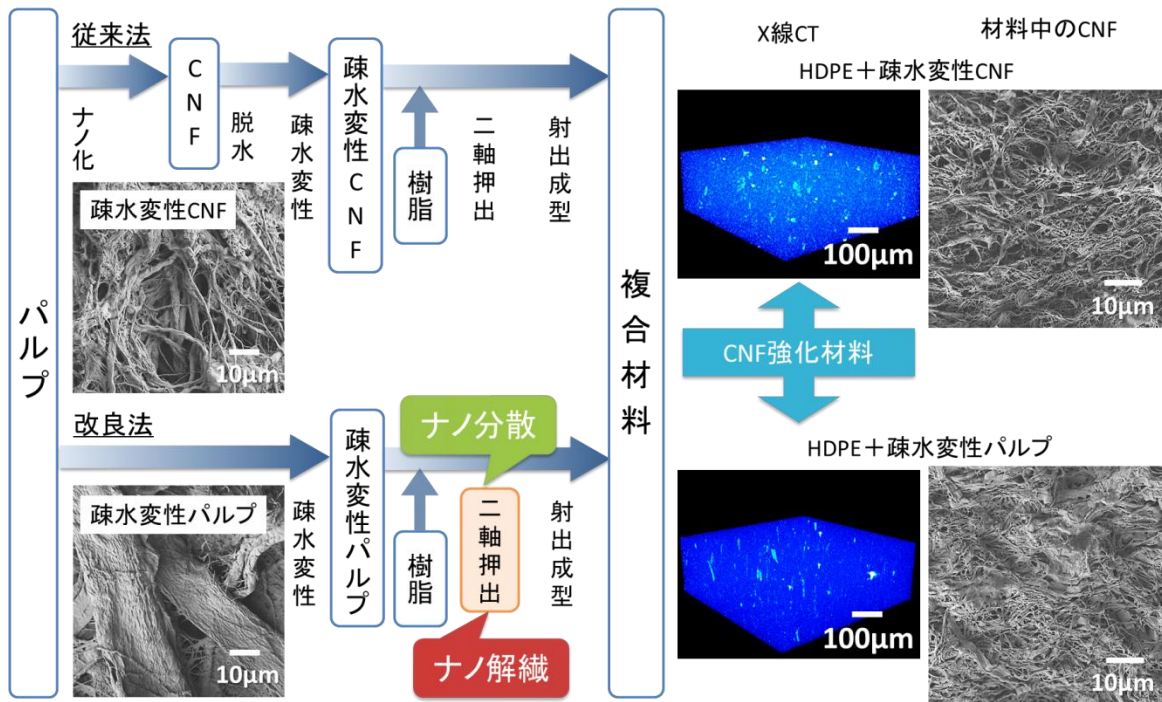


図 110 製造フロー

4.4 自動車部材用化学変性 CNF 実用化技術の開発

4.3 では疎水変性を施したパルプを樹脂と二軸押出機で熔融混練して、繊維の解繊および樹脂への分散を一工程で行う実用化技術を開発した。得られた材料は、繊維の解繊性や物性（引張特性、線熱膨張等）において化学修飾 CNF を用いて製造した材料と同じであった。パルプを CNF 化してから化学変性する工程が必要なくなり、製造プロセスの効率が飛躍的に向上した。これらの知見を用いて事業化のために、ラボレベルの二軸押出機から、汎用の中・大型二軸押出機でも大量に安定した製造条件を策定し、良好な材料を得るための試作を実施した。

a) 二軸押出機の大型化に伴う留意点の整理

大型化に際しての留意点は以下の通りである

- ・スクリー径の増加に伴う周速の違い（回転数の影響）。
- ・スクリーとシリンダー（加熱筒）とのクリアランスの違い。
- ・投入量の増加の影響（加熱滞留時間の違い）。
- ・加熱温度の影響の変化。

これらは、いずれも繊維の解繊および樹脂への分散状態に大きく影響する。

b) 汎用型二軸押出機による試作

第一段階として最適加工条件策定に向けた絞り込みを目的に、疎水変性を施したパルプを HDPE 樹脂と混合した材料を用いて、汎用型二軸押出機での熔融混練を行い、大量生産を指向した加工条件での試作を実施した。

以下に示す設定範囲で、様々な組み合わせた加工条件で試作を行い、サンプル品を得た。

- ・スクリーデザインは、混練部を極端に変えて強練・弱練の 2 種類
- ・スクリー回転数は、50～400rpm
- ・加工温度（加熱筒温度）110～160℃
- ・CNF 含有量 10～30wt%

得られた材料で射出成形ダンベル型試験を作製し、機械的特性（引張特性）を測定した。

測定結果の一例を、表 15 に示す。

表 15 第一段階試作条件例

	スクリー モデル	CNF比率 (%)	二軸回転数 (rpm)	シリンダ温度 (°C)	引張弾性 率(Gpa)	引張強度 (MPa)
試作1	JW1	10	100	160	2.35	44.0
試作3	JW1	10	200	160	2.54	45.6
試作4	JW1	10	400	160	2.31	42.8
試作6	JW1	30	150	140	1.70	33.1
試作7	JW1	20	100	140	2.36	43.4
試作11	JT1	10	100	120	2.20	42.1
試作12	JT1	10	200	120	2.18	41.0
ラボサンプル	T20	10	200	140	2.85	46.4

※CNF10%以上のサンプルは、希釈混練を行いCNF10%材料で機械的特性を評価

表 15 に示すように、汎用機では、ラボレベルと同等の加工条件（試作 3）においてもラボレベルサンプルと同等の機械的特性が得られなかった。また、材料の褐変等が発生しており材料過熱が機械的特性に影響していると考えられた。そこで、材料温度に留意して第二段階へ移行した。

c) 汎用型二軸押出機による試作

第二段階として機械的特性向上を目的に、第一段階と同様、疎水化処理を施したパルプを HDPE 樹脂と混合した材料を用いて汎用型二軸押出機での熔融混練を行い、ラボレベル二軸押出機と汎用押出機で各々材料を作製した。汎用押出機においては、第一段階での結果から、安定した大量生産を確保しつつ、最も高い機械的特性を得られるような加工条件の策定を試みた。測定結果の一例を、表 16 に示す。

表 16 第二段階試作条件例

	スクリーモデル	CNF比率 (%)	二軸回転数 (rpm)	シリンダ温度 (°C)	引張弾性率 (Gpa)	引張強度 (Mpa)
実験1-1	SW1	10	100	120	1.94	38.6
実験1-3	SW1	10	200	120	1.99	39.0
実験1-4	SW1	10	400	120	2.31	41.0
実験2	SW2	20	100	120	2.48	43.7
実験6	SW2	20	180	120	2.23	41.3
実験8	SW2	30	100	120	2.35	41.2
ラボサンプル	T20	10	200	140	2.97	49.5

※CNF10%以上のサンプルは、希釈混練を行いCNF10%材料で機械的特性を評価

表 16 に示すように、第二段階試作では、第一段階と比較して機械的特性が低い値を示した。前段階で発生した褐変等の抑制を目標としてスクリーデザインを第一段階の 2 種類の間程度程度の解繊性と分散性を期待したデザインとした結果である。それ以外の加工条件(温度・回転数等)が材料に及ぼす影響は、第一段階と同様の影響を示していた。そこで、次の段階では、スクリーデザインをさらに変更し、樹脂温度管理の制御に留意した加工条件での試作を行うこととした。

d) 汎用型二軸押出機による試作

第三段階としてアドバイザー評価用材料の生産を目的に、これまでの試作によって得られた知見を基に、アドバイザー向の評価用材料の量産試作を実施した。本段階では、比較的長時間に及ぶ試作を行い、連続運転時での加工条件の変動や材料のバラつきなどの評価に注力した。得られた材料の特性を表 17 に示す。材料の特性は表に示すように、ラボレベルで作製した材料の特性と同等のものが得られた。また、連続運転時での加工条件の安定性、材料のバラつきはほとんど無いことを確認した。

表 17 第三段階試作品引張特性 (アドバイザー向量産品)

	引張弾性率 (Gpa)	引張強度 (Mpa)
試作品 CNF5%	1.35	35.0
試作品 CNF10%	2.52	49.6
試作品 CNF20%	3.92	48.0
ラボサンプルCNF10%	2.97	49.5

以上のように、事業化実施に向けて一般に使用されている汎用二軸押出機を用いた量産試作でも、ラボレベルと同等の材料の作製が連続して大量に安定して作製可能であることが確認された。図 111 に HDPE 系材料における量産試作における引張特性の推移を示す。

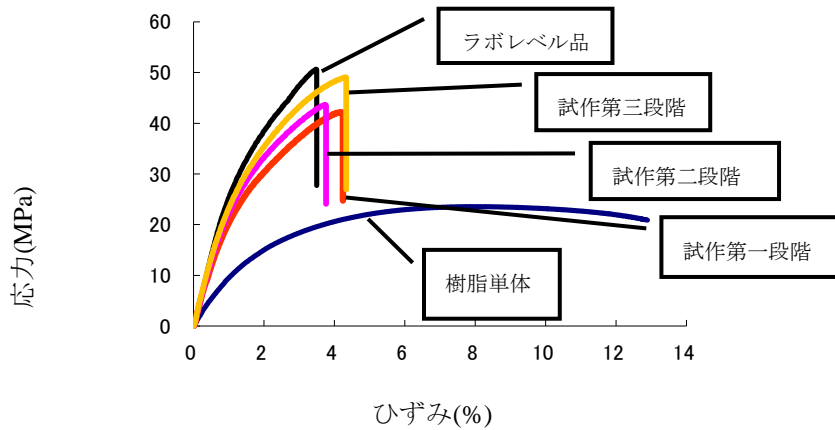


図 111 量産試作品の引張特性の推移 (CNF10%/HDPE 材料)

使用した汎用二軸押出機は、ラボレベルのものと比較して、時間当たりの生産量が 10 倍～20 倍に相当するものであり、疎水変性のスケールアップが達成されれば、変性 CNF 強化樹脂材料の速やかな事業化が可能と考える。

e) PP 樹脂複合材料での量産試作

HDPE 系材料の量産試作で用いた手順を基にして、PP 系材料での量産試作条件の策定を実施した。PP は、HDPE に比べ高い温度での熔融混練が必要であることから、加工温度の影響に留意する必要があるが、HDPE 系材料で確立した材料温度の管理手法を用いることで迅速な加工条件の策定が可能であった。図 112 に PP 系材料の段階毎の引張特性の推移を示す。

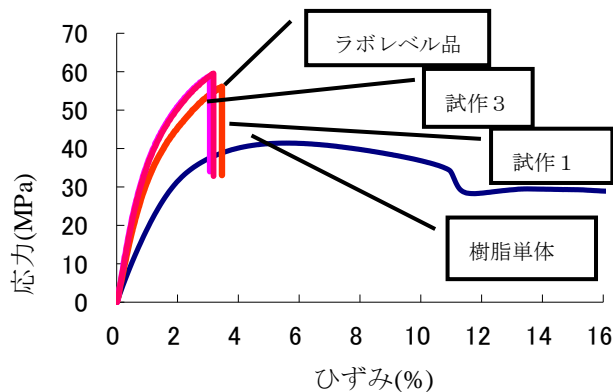


図 112 量産試作品の引張特性の推移 (CNF10%/PP 材料)

図 112 に示すように、量産試作材料はラボレベル材料との差が、HDPE 系材料で確立した手法を用いることにより、比較的ラボレベル材料との差が低い時点から試作を開始することが可能となり、多岐にわたる条件検索も行わずに機械的特性をラボレベル材料とほぼ同等となる材料の量産試作に成功した。

以上のように、本研究開発で開発した疎水変性を行ったパルプと樹脂を汎用二軸押出機を用いて商業化レベルでの解繊・熔融混合を可能する手法を確立できたと考える。この手法は、PE、PP などのポリオレフィン系材料にとどまらず他の汎用樹脂 (スチレン、ABS、ナイロン等) やエンジニアプラスチック系材料にも適用できると考える。

5. 事業化に向けた関連特許の調査及び分析

I. 調査目的

本調査ではセルロースナノファイバーと特定の樹脂との複合化に関する特許調査を実施した。樹脂としては、ポリプロピレン系、ポリエチレン系、不飽和ポリエステル系、エポキシ樹脂系、合成ゴム系、ポリエステル樹脂系、ウレタン樹脂系、およびポリ乳酸樹脂系とし、これらの複合化に関して特許を選別、分類化する事により、セルロースナノファイバー複合材料の用途、出願傾向、主要出願人、京大特許のポジションを明らかにした。

II. 調査内容

1. 調査手順

調査は以下の手順にて取り進めた。

- 1) 関連対象特許の検索
- 2) 特許の請求項読み込みによる対象特許の選別と分類化

2. 対象特許

セルロースを広げると焦点がずれるためナノファイバーに限定した。これと組み合わせる樹脂としては、下記の7種類とする。

- ①ポリエチレン (含、共重合体)
- ②ポリプロピレン (含、共重合体)
- ③エポキシ樹脂
- ④不飽和ポリエステル樹脂
- ⑤ポリエステル樹脂
- ⑥ウレタン樹脂
- ⑦ポリ乳酸 (含、共重合体)

1) 調査範囲

日本特許および主要国 (PCT 出願(WO)、米国(US)、欧州(EP)、イギリス(GB)、ドイツ(DE)、フランス(FR)) および北欧特許 (ノルウェー(NO)、スウェーデン(SE)、フィンランド(FI)、中国 (CN)) について調査した。

2) 対象期間

公報発行が 2008 年 10 月 1 日以降の特許を対象とした

3. 分類方法

抽出された特許を特許の種類 (製造物、製造法、用途)、セルロース関係 (種類、処理法、処理剤)、樹脂種別、樹脂改質法 (改質剤、変性法)、樹脂相溶化法 (相溶化剤、方法)、混練技術に分類した。

III. 調査結果

1. 検索結果

セルロースと樹脂の複合化に関する検索の結果、4、790 件 (日本特許 391 件、外国特許 4、399 件) が選別された。結果を

表 18 に示す。

2. 分類結果

分類作業により該当特許として抽出された件数を表 19 に、分類軸毎の件数を表20に示した。なお表 20 については複数の軸に分類されるものがあるため総件数は特許の総数よりも増加している。

表 18 検索結果と対象特許数

出願国名	検索結果 (件数)
JP	391
US	1398
EP	263
WO	818
GB,DE,FR	281
SE	1
CN	1638
計	4790

表 19 分類対象特許

出願国名	検索結果	抽出結果
JP	391	13
US	1398	9
EP	263	3
WO	818	23
GB,DE,FR	281	0
SE	1	0
CN	1638	16
計	4790	64

表 20 分類特許

分類軸			件数	
特許の種類	製造物(組成物)		27	
	製造法		26	
	用途		22	
複合化方法	セルロース	処理方法	5	
		処理剤	11	
	樹脂	改質	改質剤	0
			変性方法	0
		相溶	相溶化剤	3
			方法等	2
	混練方法		21	
	その他		22	

1) 分類結果の概要

表 21 に①ポリエチレン (含、共重合体)、②ポリプロピレン (含、共重合体)、③エポキシ樹脂、④不飽和ポリエステル樹脂、⑤ポリエステル樹脂、⑥ウレタン樹脂、⑦ポリ乳酸 (含、共重合体)、⑧その他に分けて分類結果の概要を取りまとめて示した。

表 21 分類結果概要

樹脂	特許の種類			複合化方法							混練方法	その他
				セルロース等		樹脂						
	製造物(組成物)	製造法	用途	処理法	処理剤	改質剤	変性法	相溶化剤	相溶化方法等			
ポリエチレン(PE)	9	7	4	1	4	0	0	0	0	6	4	
ポリプロピレン(PP)	11	9	4	2	4	0	0	2	0	8	4	
エポキシ(Ex)	10	6	9	1	5	0	0	0	1	4	2	
不飽和ポリエステル(UPEs)	8	6	6	0	5	0	0	0	1	5	1	
ポリウレタン(PU)	6	3	5	0	4	0	0	0	0	4	2	
ポリエステル(PEs)	10	7	6	0	7	0	0	0	1	5	1	
PLA	11	11	2	3	4	0	0	0	1	9	1	
その他	9	14	7	2	3	0	0	1	0	10	3	
合計	74	63	43	9	36	0	0	3	4	51	18	

注) 一つの特許中に複数の樹脂を例示、熱可塑性樹脂、熱硬化性樹脂等の広い記述等があるため、のべ件数は実際の特許件数の数倍になる。

2) 分類結果の詳細内容

特許の種類

樹脂ごとの分類を図 113 に示す。特許の種類を製造物 (組成物) 特許、製造法特許、用途特許に分類したが、全件数 180 件中製造物 (組成物) が 74 件 (41%) と一番多く、次いで製造法特許 63 件 (35%)、用途特許は 43 件 (24%) であった。

注: 特許によっては請求項で製造物と用途、あるいは製造法と用途など、複数の内容を含む場合がある。よって、ここでの件数はのべ件数を表す。

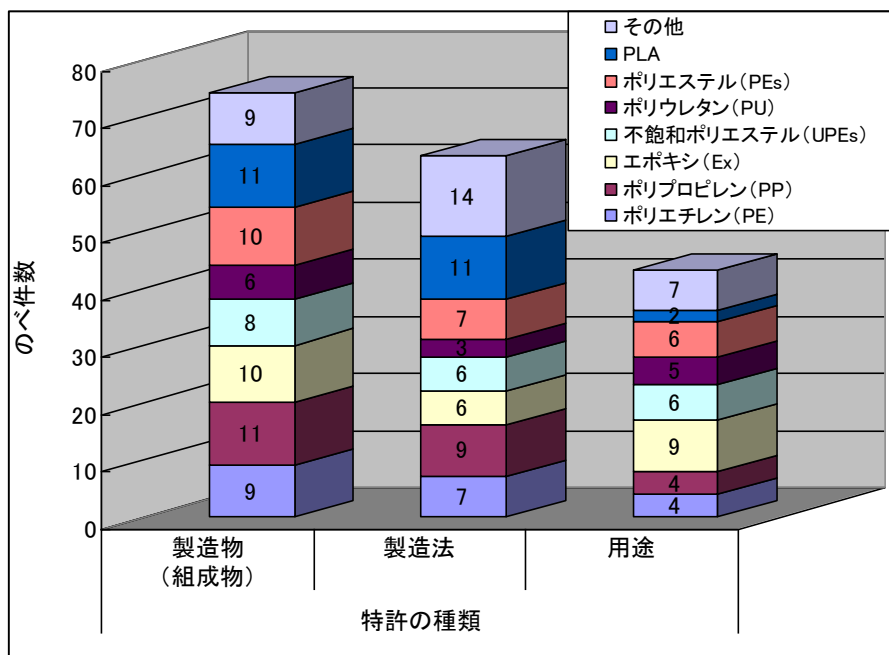


図 113 特許の種類

ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィン系では製造物特許が 45%、製造法が 36%、用途は 19%であった。これに対し、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、ポリウレタン、ポリエステル樹脂の場合には用途特許の比率が 32%と相対的に高くなっていることがわかる。一方、ポリ乳酸樹脂については製造物（組成物）特許 46%、製造法 46%であるのに対して用途特許は 8%と極端に比率が低くなっていることがわかる。ポリオレフィン系の樹脂が他の樹脂と比較して、セルロースナノファイバーとの相溶性が悪いため製造方法の比率が高いことを示唆していることも考えられる。また、ポリ乳酸については樹脂自体の用途展開が不十分な段階にあることに起因している可能性も想定される。

セルロースの種類

種類としてはセルロースとの一般呼称の他、天然繊維、繊維状フィラー、ナノフィラー、マイクロフィブリル、植物由来セルロース、バクテリアセルロース、セルロースナノファイバー、再生セルロース、セルロースナノ構造体、ナノセルロースパーティクル、マイクロフィブリルセルロース、微細繊維状セルロース、マイクロフィブリル化植物繊維などと記述されているものを抽出した。セルロースナノファイバーばかりでなく、それよりも多少サイズの大きなもの（いわゆる長繊維は除く）、後述のセルロースの修飾によりカルボキシル化されたもの等も含まれている。

今回の調査にては、セルロースウィスカーやセルロースナノクリスタルといったバイオマスナノクリスタルを用いる事例が抽出された。

セルロースの処理

セルロースは親水性であり、水分散液で処理される場合が多い、一方、多くの樹脂はどちらかと言うと親油性の強いものが多い。このため、セルロースと樹脂の複合化を行う際には、セルロース自体の処理（修飾）あるいは樹脂の処理（修飾）もしくは相溶化を促進する助剤を添加することにより、両者の親和性を改善する必要がある。

図 114 にセルロースの処理法および処理剤の樹脂別の「のべ件数」を示した。今回抽出した特許では、セルロース側から見てセルロースを処理する方法（分散方法等々）に特徴がある特許は 9 件（7%）、処理剤に特徴があるものが 36 件（30%）であった。

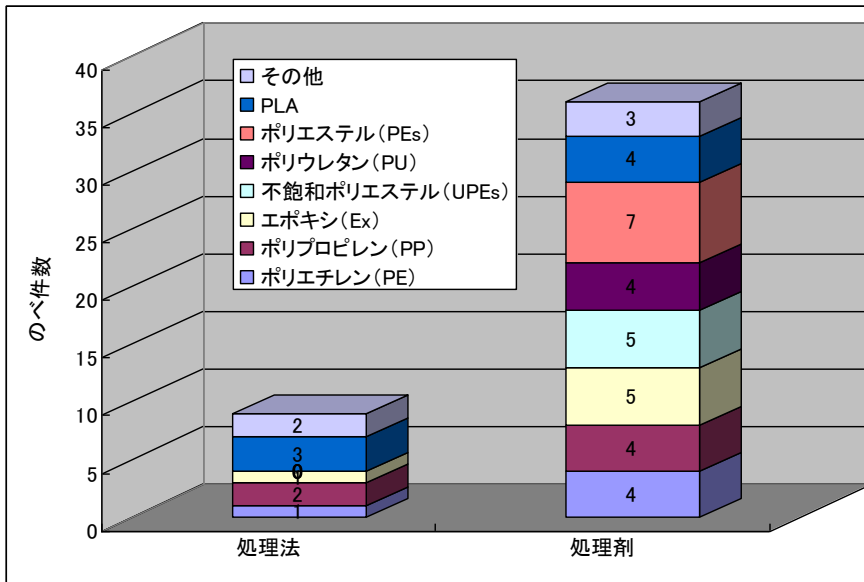


図 114 セルロースの処理に特徴のある特許

樹脂の処理、混練方法

樹脂の関係では、樹脂の改質剤に特徴のあるものと変性方法に特徴のあるもの、及び相溶化方法に特徴のある特許は非常に少なく、相溶化剤に特徴があるものが3件（2%）のみであった。一方、混練方法に関する特許はのべ51件（42%）抽出された。

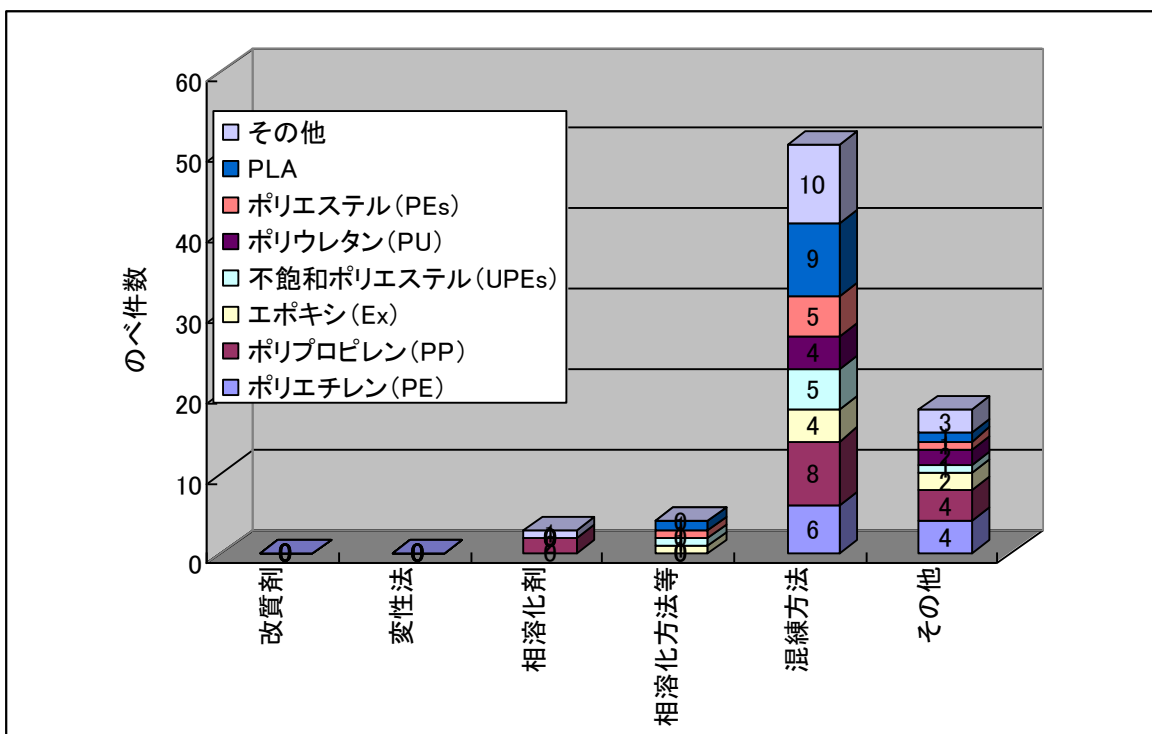


図 115 樹脂側の処理に特徴のある特許

3. 中国特許の出願動向

1) 特許の種類別出願動向

表 22 中国特許の出願件数推移

		2008年	2009年	2010年	2011年	2012年
樹脂との複合化	PE					2
	PP	1				1
	Ex					
	UPEs	1				
	PU					
	PEs				1	2
	PLA				1	2
	その他樹脂					6
樹脂との複合化以外			1	3	4	1

今回抽出した中国特許は 16 件あり、その内、「樹脂との複合化」に該当するものが 7 件、「樹脂との複合化以外」に分類されるものが 9 件であった。特許公開の年度別推移を表 22 に示すが、2010 年以降に特許件数の増加が認められた。この 2010 年以降の特許件数増加にては、「樹脂との複合化」での樹脂種類の拡大、及びセルロースナノファイバーの製造法や装置やセルロースナノファイバー膜等の特性を利用した新規用途といった樹脂との複合化以外の特許の増加が注目される。

2) 出願人動向

出願人は、大学等の研究機関からの出願比率が高い点（4 機関から 10 件出願。全体の 63%）が特徴として挙げられる。特に Donghua 大学からのバクテリアセルロースに関する特許が 7 件と多い。研究機関以外の出願人は中国国内企業である。（注目特許 11～19）

3) 特許内容について

樹脂との複合化に関連する特許については、上記の Donghua 大学からの出願数が多いことから、バクテリアセルロースを利用した複合化が 16 件中 8 件と多くなっている。また、生分解性樹脂との複合化による医療関連（DDS）等への応用といった新規分野への展開が注目される。

4. 京大特許の解析

1) 検索方法

京都大学（出願人）、矢野浩之（発明者）を含む特許を抽出した。

2) 調査結果

国内特許 49 件、海外特許 19 件が抽出された。国内特許 49 件の内、包括的産学融合アライアンス（以下京大アライアンス）関係の出願で、かつ、樹脂との複合化を対象としたものを選別したところ 30 件と

なった。

3) 特許の種類及び用途

出願された特許を見ると、組成物及び製造方法に関するものが多く、用途特許は全体の 1/3 である。用途としては、基板に関するものが大部分で透明性、フレキシブル、低熱膨張率、優れた機械的物性などを目的としている。その他、電解コンデンサ関係が 2 件出願されている。

4) セルロースの種類及び処理方法

セルロースでは植物由来のものとして規定した特許 12 件、微生物由来のものとして規定したもの 3 件、17 件はどちらも使用可能としたものであった。

5) 混練方法及び樹脂種

混練方法ではシート状に成形したセルロースナノファイバーを樹脂溶液もしくは前駆体を含浸させ成形体とするものが 8 件出願されている。

樹脂種については限定していない特許が多いが、熱可塑性樹脂をクレームに入れているものが 1 件、熱硬化性樹脂もしくは UV 硬化樹脂をクレームしているものは各 1 件ずつであった。

6) セルロース処理方法及び樹脂の改質・相溶化

図 116 にセルロースナノファイバーの処理と樹脂の改質・強化に関する出願をバブル図として示した。横軸は 30 件の特許番号を公開年月順にとり、縦軸には改質手段をとっている。各円はどの処理方法をクレームしているかをイメージとして捉えるために関係のある項目を示したものである。これから明らかかなように、京大及び京大アライアンスから出願された特許は大部分が樹脂との親和性を向上させるためにセルロースナノファイバーを修飾または処理することを特徴とするものであり、樹脂側での工夫をクレームしているものはほとんど無いことが分かる。

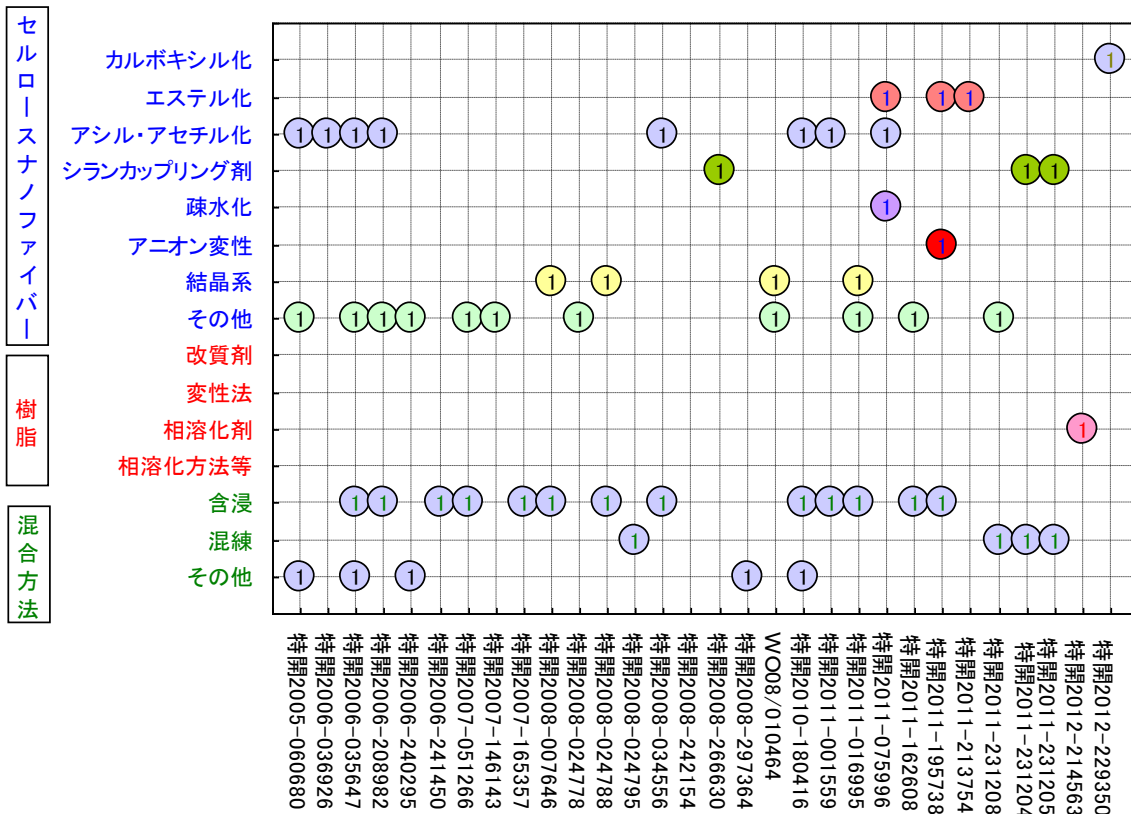


図 116 京大特許の複合化方法の特徴

5. 過去調査全体の出願動向解析

本調査及び2008年に実施した調査の結果をまとめて、1988年から2012年までの年度別の特許件数等から出願動向を解析した。

1) 特許の種類別出願動向

製造物（組成物）特許、製造法特許、用途特許に分類した特許の年度別出願数を図117に示す。全体の特許出願は、1990年代に20～40件／年程度で推移していたが、2000年代に入り出願が増加し、2008年まで高いレベルであった。2009年以降は、出願件数が低下している。特許の種類別でも、各種類とも2008年までは全体動向と同様に推移していたが、2009年以降は製造法の特許比率が高くなっている。

2) 主要出願人動向

出願件数が多く注目特許の出願を行っている主要出願人は国内の企業が中心となるが、米国の企業（2社）、中国の1大学が含まれている。国内の企業業種では、タイヤメーカー（3社）が多いが、その他は材料系メーカーが幅広く含まれている。これら主要出願企業の年度別の特許件数を図118に示す。

本分野への参入タイミングは、1980年代後半～1990年代前半に参入した群（住友ゴム工業、日立化成、大倉工業の上位3社、北越製紙、ミサワホーム、積水化学）、2000年前後に参入した群、及び2010年以降（Donghua 大学）に分かれる。この内、2000年頃までに参入した出願人は、2009年以降の出願は認められない。

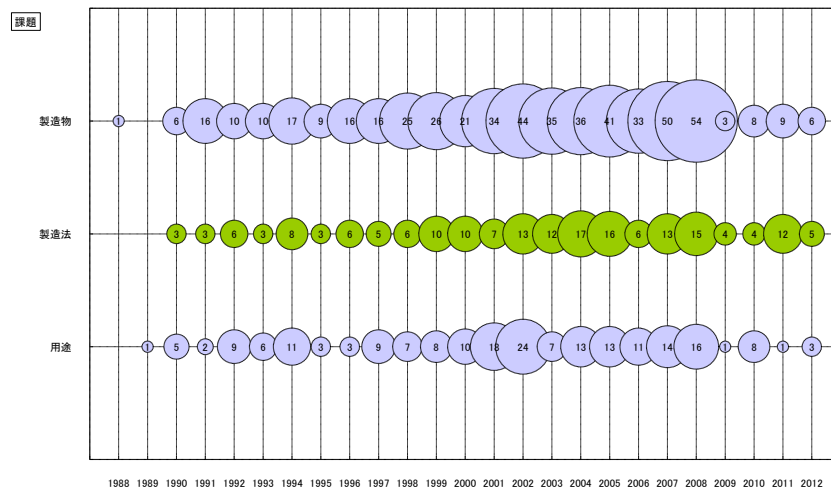


図 117 特許の種類別出願動向

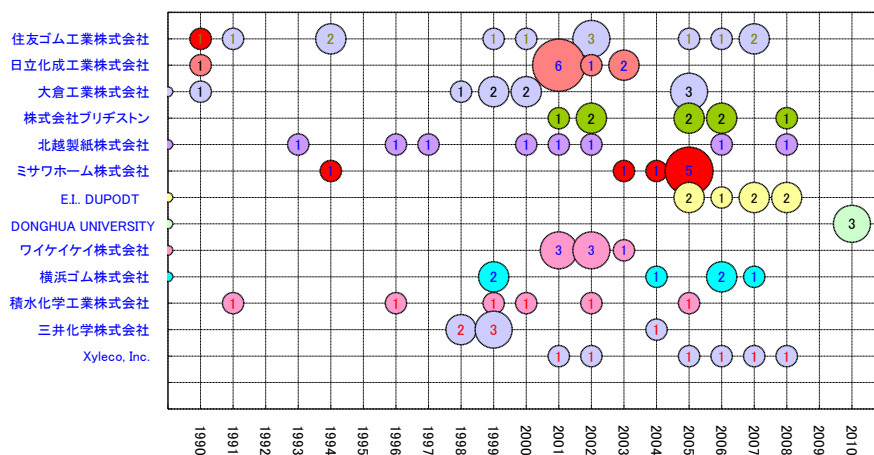


図 118 主要出願人の出願動向

3) 複合化技術の出願動向

セルロース等と樹脂の複合化方法における、要素技術【セルロース等の処理技術（処理法、処理剤）と樹脂改質法（改質剤、変性法）、樹脂相溶化法（相溶化剤、方法）、混練技術】に関する特許件数の年度別推移を図 119 に示す。

・セルロース等の処理技術：

セルロース自体の処理（修飾）に関する特許は 1990 年代初めに申請が多く、その後、数件／年の出願が継続的に行われている。一方、セルロース等の処理剤に関する特許は、1989 年以降処理法特許より多くの特許が継続的に出願されてきており、2000 年代前半から 2007 年に申請のピークがあった。

・樹脂改質法（改質剤、変性法）、樹脂相溶化法（相溶化剤、方法）：

前記の通り、本要素技術にては、樹脂相溶化法の相溶化剤に関する特許が主体であるが、セルロース等の処理剤開発と同時期の 2000 年代前半から 2007 年に申請のピークがあった。樹脂改質法（改質剤、変性法）に関する特許は、1990 年代から断続的な申請が行われている。樹脂相溶化法（方法）に特徴ある特許は、件数が少ないが、2004 年から断続的に申請されている。

・混練方法：

件数は少ないが、1990 年から断続的に申請されている。

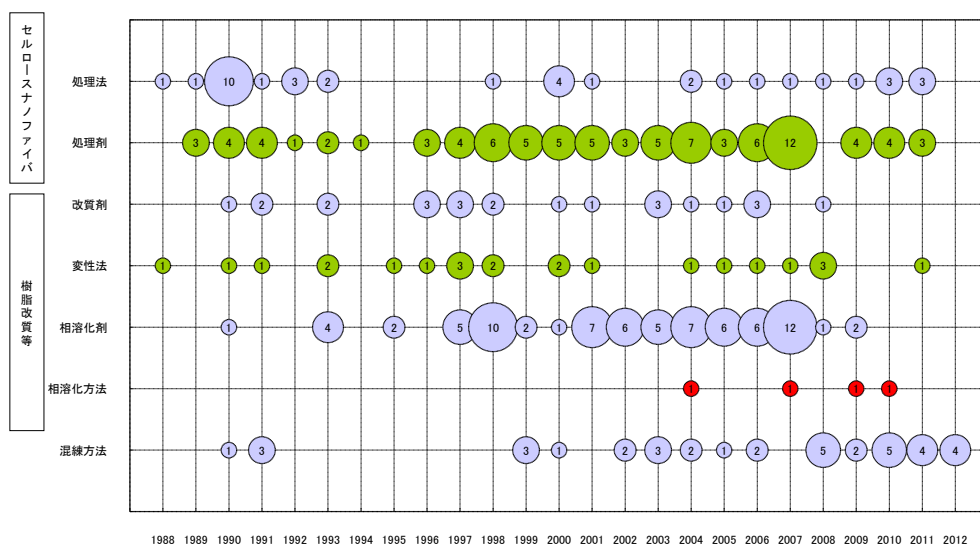


図 119 複合化技術の出願動向

・用途別出願動向

用途に特徴のある特許群から抽出された用途内容としては、「高強度化」、「軽量化」、「高寸法安定化」、「ガスバリア性向上」、「光学特性」、「難燃化」、「生分解性」等の物性や機能や「環境配慮、サステナビリティ」の価値を活かした用途が幅広く示されている。

これら用途内容を「各種成型品」、「機器部材」、「建材」、「包装資材」、「生活用品」、「自動車部材」、「自動車用タイヤ」、「電子デバイス」、「医療材料」に用途分類した特許の年度別の特許数推移を図 120 に示す。

特許件数は、「各種成型品」（66 件）、「自動車タイヤ」（38 件）、「生活用品」（21 件）、「建材」（19

件)、「機器部材」(13件)に分類される用途に関するものが多い。これらの特許は、1990年代から継続的に出願されており、長期間に渡って開発が進めて来られている。一方、まだ件数は少ないが、「電子デバイス」、「包装材料」や「医療材料」といった新たな機能を活用した用途の開発が2000年以降に出願されている。

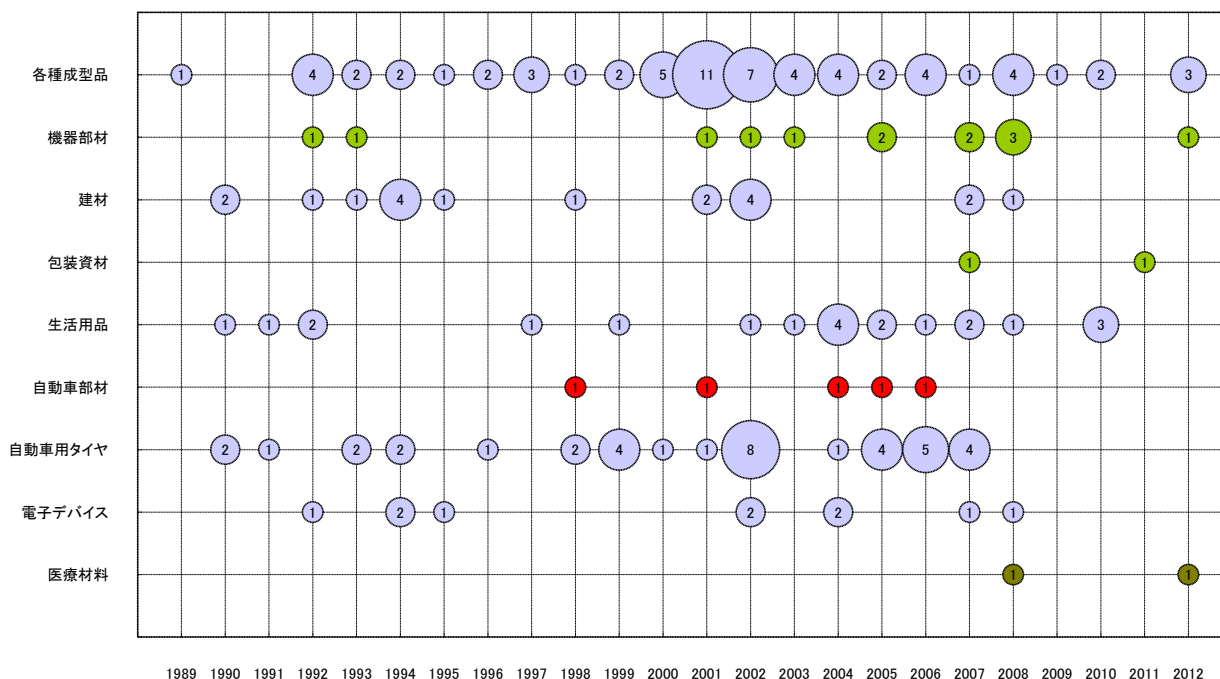


図 120 用途の出願動向

IV. 結論・・・本研究開発の優位性

すでに述べられているように、京大および本研究開発以前に行われた京大アライアンスから出願された特許は、大部分が樹脂との親和性を向上させるためにセルロースナノファイバーを修飾または処理することを特徴とするものである。これは本プロジェクトが戦略的にファイバーの修飾およびその樹脂への混練を中心課題に設定したことによる。当初から設定された戦略に基づき、修飾及び樹脂との混練技術について幅広く出願が行われており、有効な特許網を構築出来たと考えられる。樹脂複合材を製造するにあたり必須となる修飾技術に注目し、限られた資源をこれに集中することで特許網を構築出来た点で、この戦略は成功であった。

残された課題としては、樹脂の改質があげられる。上述のようにファイバーの処理については多くの出願が行われたが、樹脂自体の改質は本研究の戦略からは外してきた。一方で外部機関では相容化剤などを利用した複合化技術の開発が進んでおり、この分野は今後実用化に向けた各企業での検討課題となる。

6. 成果

(1) 研究発表・講演（口頭発表も含む）

発表年月日	発表媒体	発表タイトル	発表者
2011.04.21	第 19 回複合材料界面シンポジウム	セルロースナノファイバー複合化による高植物度樹脂の開発	北川和男
2011.04.21	第 19 回複合材料界面シンポジウム	セルロースナノファイバー強化樹脂の微細発泡技術の開発	伊藤彰浩
2011.05.25	第 60 回高分子大会年次大会	セルロースナノファイバー複合材料の微細発泡に関する研究	伊藤彰浩
2011.05.27	T P C 研究会 第 4 4 回定例会	セルロースナノファイバーの製造と利用	矢野浩之
2011.09.01	242nd American Chemical Society National Meeting	Thermoplastic Polymer Composites Composed of Micro-Fibrillated Cellulose and Polyamide-12: Effect of Cationic Surface Treatment onto Cellulose Fiber	仙波健
2011.09.17	JTCC 東海支部主催 公開技術講演会	未来を拓くバイオナノファイバー	矢野浩之
2011.11.21	高分子学会北陸支部 講演会	未来の自動車は植物で創る	矢野浩之
2011.11.25	CPC 研究会	セルロースナノファイバーの製造と利用	矢野浩之
2011.11.30	公益財団法人科学技術交流財団・ナノ粒子/ナノファイバーの自己組織化を活用した機能性複合材料に関する研究会	セルロースナノファイバーの製造と利用	矢野浩之
2012.02.09	次世代ナノテクフォーラム 2012	セルロースナノファイバーの産業資材としての可能性	矢野浩之
2012.03.02	日本木材加工技術協会関西支部木質ボードシンポジウム	ナノセルロースに関する世界の動向と最近の研究成果	矢野浩之
2012.03.12	第 200 回生存圏シンポジウム「未来の自動車は植物で創る」	「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」	矢野浩之
2012.03.12	第 200 回生存圏シンポジウム「未来の自動車は植物で創る」	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	吉村知章
2012.03.12	第 200 回生存圏シンポジウム「未来の自動車は植物で創る」	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	五十嵐優子

	車は植物で創る」		
2012.03.12	第 200 回生存圏シンポジウム「未来の自動車は植物で創る」	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	伊藤彰浩
2012.03.12	第 200 回生存圏シンポジウム「未来の自動車は植物で創る」	バイオポリアミドとの複合化	仙波健
2012.03.12	第 200 回生存圏シンポジウム「未来の自動車は植物で創る」	変性セルロースナノファイバー強化エポキシ樹脂	濱田健一
2012.03.12	第 200 回生存圏シンポジウム「未来の自動車は植物で創る」	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	上坂貴宏
2012.03.12	第 200 回生存圏シンポジウム「未来の自動車は植物で創る」	自動車へのセルロースナノファイバー材料利用	後藤伸哉
2012.03.12	第 200 回生存圏シンポジウム「未来の自動車は植物で創る」	自動車へのセルロースナノファイバー材料利用	宮崎浩
2012.03.17	第 62 回日本木材学会年次大会	セルロースナノファイバーの自動車用材料への利用	矢野浩之
2012.04.20	JBA 講演会	ナノセルロース バイオマテリアルのパラダイムシフト	矢野浩之
2012.06.6	TAPPI Nanotechnology Conference		矢野浩之
2012.07.02	バイオマス製品推進協議会講演会	驚異の新素材「セルロースナノファイバー」バイオマテリアルのパラダイムシフト	矢野浩之
2012.07.25	えひめバイオマスリファイナリーフォーラム	バイオ素材の新展開 セルロースナノファイバーの現状と可能性	矢野浩之
2012.09.04	新化学技術推進協会ライフサイエンス技術部会・反応分科会	驚異のバイオ新素材「セルロースナノファイバー」	矢野浩之
2012.09.21	第 61 回高分子討論会	セルロースナノファイバー強化熱可塑性樹脂の開発 (1): 高補強性表面化学変性 CNF	佐藤明弘
2012.09.21	第 61 回高分子討論会	セルロースナノファイバー強化熱可塑性樹脂の開発 (2): 易解繊性化学変性木材パルプ	五十嵐優子
2012.09.21	第 61 回高分子討論会	セルロースナノファイバー強化熱可塑性樹脂の開発(3): セルロースナノファ	伊藤彰浩

		イパー強化ポリエチレンの微細発泡	
2012.10.11	3rd International Cellulose Conference	A Paradigm in Nanocellulose Materials - From nanofibers to nanostructured fibers -	矢野浩之
2012.11.27	第 67 回バイオマスサ ロン・第 16 回 テクノ フォーラム	樹は何になりたかったか - 私の考えるバイオマテリアル -	矢野浩之
2012.11.28	BioComp 2012	A Paradigm in Nanocellulose Materials - From nanofibers to nanostructured fibers -	矢野浩之
2012.11.30	プラスチック成形加 工学会第 20 回秋季大 会	セルロースナノファイバーとバイオポ リアミドの複合化	仙波健
2012.11.30	プラスチック成形加 工学会第 20 回秋季大 会	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の作製	上坂貴宏
2012.11.30	プラスチック成形加 工学会第 20 回秋季大 会	セルロースナノファイバー強化ポリエ チレンの発泡特性と発泡体の機械的物 性の検討	伊藤彰浩
2012.12.06	産業技術連携推進会 議木質科学分科会講 演会	驚異の新素材「セルロースナノファイバ ー」 樹は何になりたかったのか	矢野浩之
2012.12.14	高分子学会高分子同 友会勉強会	「植物由来ナノファイバーでオレフィ ン樹脂の強度と寸法安定性を大幅に向 上」	矢野浩之
2013.02.15	愛知県平成 24 年 度 バイオマス利活用研 究会	セルロースナノファイバー補強による 高機能グリーン部素材の開発	矢野浩之
2013.02.27	第 220 会生存圏シン ポジウム「生物が創り 出すナノ繊維」	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補強①	五十嵐優子
2013.02.27	第 220 会生存圏シン ポジウム「生物が創り 出すナノ繊維」	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補強②	片岡弘匡
2013.02.27	第 220 会生存圏シン ポジウム「生物が創り 出すナノ繊維」	ポリオレフィン補強用高分子分散剤	榊原圭太
2013.02.27	第 220 会生存圏シン ポジウム「生物が創り 出すナノ繊維」	変性セルロースナノファイバーによる ポリアセタールの補強	永井雅之
2013.02.27	第 220 会生存圏シン ポジウム「生物が創り 出すナノ繊維」	変性セルロースナノファイバー強化樹 脂材料の発泡成形	伊藤彰浩

2013.02.27	第 220 会生存圏シンポジウム「生物が創り出すナノ繊維」	変性セルロースナノファイバー強化樹脂の微細構造	佐野博成
------------	-------------------------------	-------------------------	------

(2) 特許等

2011 年度 7 件、2012 年度 2 件（詳細は非公開）

(3) 受賞実績

なし

3. その他特記事項

(1) 成果普及の努力（プレス発表等）

- 2012 年 2 月 15 日～17 日 展示会『nanotech2012（第 11 回国際ナノテクノロジー展示会・技術会議）』東京ビッグサイトにて成果品の展示及び紹介を行った。



展示の様子（CNF 強化樹脂成型体試作）

- 2012 年 3 月 12 日 研究成果発表会及びポスター・試作品展示『未来の自動車は植物で創る』を京都テルサホールにて開催した。486 名の参加者があり、その内 8 割近くは産業界からであった。製紙産業、化学産業、木材・木質材料産業、繊維産業、エレクトロニクス産業、自動車産業、家電産業、住宅産業、高分子成形加工業、食品産業、等々、多岐にわたっていた。セルロースナノファイバー材料がバイオマス由来の大型資源材料として、様々な分野から注目されていることがわかった。
- 2012 年 9 月 12 日 プレスリリース「自動車用樹脂の強度と寸法安定性が大幅に向上 ～セルロースナノファイバー（CNF）を用いた樹脂部材、実用化へ～」を NEDO 及び委託先グループ共同で実施した。CNF と自動車用樹脂との相溶性を大幅に改善し、樹脂中に CNF を均一に分散させることを可能とする表面修飾技術（疎水化処理）を開発したこと、さらにこの疎水化処理をナノ解繊前の製紙用パルプに行い、熔融した樹脂と混合することで、パルプのナノファイバー化と樹脂中への均一ナノ分散を同時に達成することに成功した。翌日朝刊を中心に、[関東版]／日本経済新聞 9 面、日経産業新聞 11 面、日刊工業新聞 11 面、化学工業日報 1 面、[関西版]／日本経済新聞 9 面、産経新聞 26 面など新聞各紙、Web ニュース等に掲載された。
- 2012 年 10 月 10 日～12 日 展示会『Biojapan2013』パシフィコ横浜にて成果品の展示及び紹介を行った。
- 2012 年 10 月 15 日 国際シンポジウム及びポスター・試作品展示『ナノセルロースサミット 2012』を京都テルサホールにて開催し、その中で本研究成果についても発表した。ナノセルロースに関する世界のトップサイエンティストおよび大型プロジェクトのリーダーを一堂に会し、各国のナノセルロース研究および実用化の現状・展望について議論を行った。461 名の参加があり、その内 8 割近くが産業界からの参加であった。



講演会場の様子



ポスター展示の様子

- ・ 2013年1月30日～2月1日 展示会『nanotech2013 (第12回国際ナノテクノロジー展示会・技術会議)』東京ビッグサイトにて成果品の展示及び紹介を行った。また同会にて「植物由来原料からの転換」と題した NEDO 成果発表会で発表を行った。



展示の様子

左 : CNF 強化樹脂成型体 (ミニカー)
 中心 (左から) : CNF、化学変性パルプ、
 化学変性パルプマスターバッチ
 後方 : 染色した CNF 強化樹脂成型シート

- ・ 2013年2月27日 研究成果発表会『生物が創り出すナノ繊維～セルロースナノファイバー 広がる用途開発～』を京都テルサホールにて開催した。458名の参加があり、その内産業界からの参加者が8割を超えた。製紙産業、化学産業、繊維産業、住宅資材産業、食品産業、成形加工業、エレクトロニクスデバイス関連、商社など多岐分野に渡った参加があった。



会場の様子

(2)その他

- ・ 2013年3月1日 (本研究終了後) ～ 成果サンプルの第三者企業への提供を開始した。本研究の研究成果は、京都大学 Web 上にて積極的情報配布している。Web アドレスは以下：
<http://vm.rish.kyoto-u.ac.jp/W/LABM/>

契約管理番号	10006769-0,10006771-0,10006772-0 10006773-0,10006770-0
--------	---

総括

セルロースナノファイバー強化による自動車用部材の高機能グリーン化を目的とし、ナノファイバー／樹脂間の精密界面制御に関する基盤技術開発を、主として1) セルロースナノファイバーの化学修飾技術開発、および2) 界面制御用の添加剤開発により行った。また、微細発泡による CNF 補強材料の軽量化や CNF 染色による材着技術の開発等、部材化プロセスの開発も進めた。さらに、アドバイザーとして参画する自動車、自動車部材メーカーに CNF 補強樹脂材料を提供し、自動車メーカーの視点から成形加工性や部材性能の評価を行った。

世界で初めてセルロースナノファイバー表面に 20 種類もの官能基を選択的に導入することに成功し、その新規変性 CNF による PP、HDPE の補強効果を系統的に評価することで、CNF と全く相溶性の無い、しかし自動車部材においてもっとも多用されている PP、HDPE 樹脂の CNF 補強について大きな道筋をつけることが出来た。その中で、10%の CNF 添加で HDPE の弾性率を 4.5 倍、引張強度を 2.4 倍にまで向上させることに成功した。自動車部材において重要な線熱膨張係数も 248ppm/k から 47ppm/K まで大きく低下できた。同様の補強効果は PP や PA12、ABS においても得られている。

特筆すべき成果として、HDPE や PP、PA では、射出成型後に、樹脂中に均一分散した変性 CNF の表面からポリマーの結晶ラメラが成長し、CNF をシシとしたシシケバブ構造とポリマーをシシとしたケバブ構造が形成されていることを見出した。このことは、CNF の特性を活かすことでポリマーの結晶構造を制御し、より高機能の材料に変換できることを示すものであり、高分子材料における新たな学術分野を開拓したといえる。同様のシシケバブ構造は本研究で新たに開発した高分子分散剤を CNF 強化樹脂材料に添加するだけでも得られており、CNF 材料の新展開に繋がる成果となっている。また、ナノコンポジットの微細発泡は自動車部材の軽量化の観点から注目されている新しい学術分野であるが、本研究開発で開発した変性 CNF 強化 HDPE の微細発泡により、自動車に多用されている無機フィラー強化 PP と同等の強度特性を、半分の軽さで達成した。セルロースナノファイバーを染色し、そのまま自動車部材を着色、補強する技術も開発した。

一方、実用化の観点からは、化学変性したパルプを二軸押出機で樹脂ペレットと熔融混練して、パルプのナノ解繊と樹脂への均一分散を一工程で行う技術を開発した。得られた複合材料は、ナノ繊維の分散性や物性において化学変性 CNF を用いた材料と遜色ない。この技術によりコスト増の大きな要因となっていた二軸混練前のパルプのナノ解繊工程が無くなり、セルロースナノファイバー強化樹脂材料の実用化に向けて大きく前進した。本成果を活用し、本プロジェクトへの参加企業は経済産業省のイノベーション拠点整備事業により変性パルプ、変性 CNF 製造用のテストプラントの建設を始めた。

この様なプロジェクトの成果をいち早く事業化に繋げるべく、本研究開発では自動車メーカーや自動車部材メーカーをアドバイザーに迎え、プロジェクトの進行と有機的に連携させサンプル供給を行ってきた。その結果、すでに複数のアドバイザーにおいて、特定の部材を決め、商品化に向けた構造設計、部材テストが始まった。

以上、本研究開発により、セルロースナノファイバー材料の自動車用途展開に関する多くの重要基盤技術を開発することに成功した。

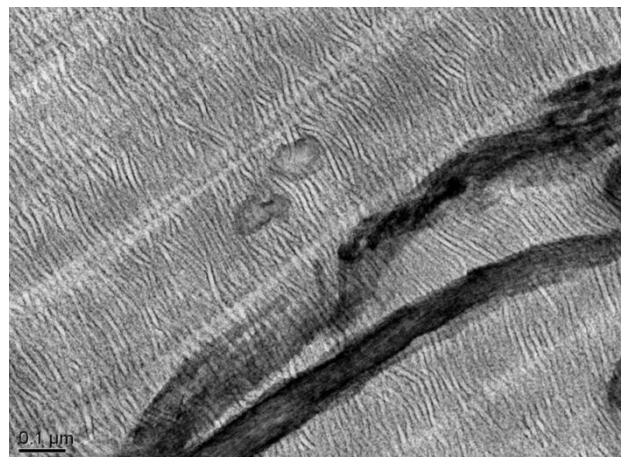


図 セルロースナノファイバー表面およびポリエチレン伸びきり鎖結晶からのポリエチレン結晶の成長