

H23-24年度
新エネルギー・産業技術総合開発機構委託事業

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／
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
(成果報告書・短縮版)

(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

1. 研究開発概要

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、用途拡大を目的に、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、さらにナノ解纖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、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有望である。

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高機能化グリーン部材製造技術開発に係る基盤技術の確立を目的とし、京都大学、京都市、王子ホールディングス株式会社、三菱化学株式会社、DIC 株式会社（関連会社の星光 PMC 株式会社を含む）が共同で平成 25 年 3 月末日までに下記の研究開発項目を実施した。

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

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

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

2. 研究開発の背景と目的

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ミ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ミクロフィブリル束の総称で（図 1）、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纖コスト、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。

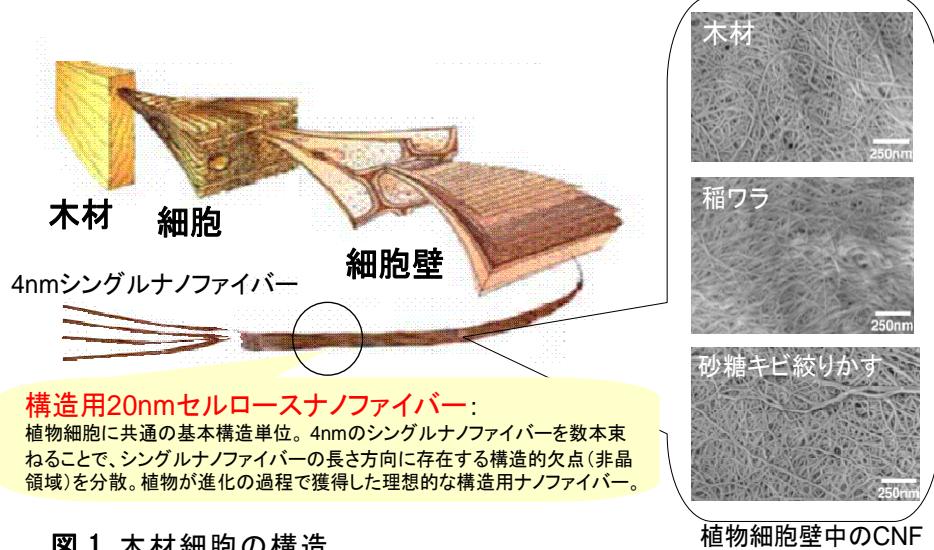


図 1 木材細胞の構造

しかし、近年、新規の低環境負荷ナノ材料として、北欧や北米、さらには中国で急速に研究が活発化している。

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、Sain 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 Future Markets, Inc. の調査でも、論文数が 2004 年以降、急激に増えている（図図 2）。

世界の主要な研究拠点について図 3 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いる。

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、共同で 3 年間の予

備的研究を行った後、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

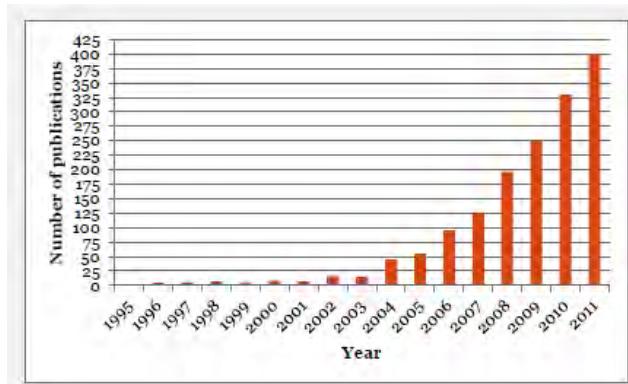
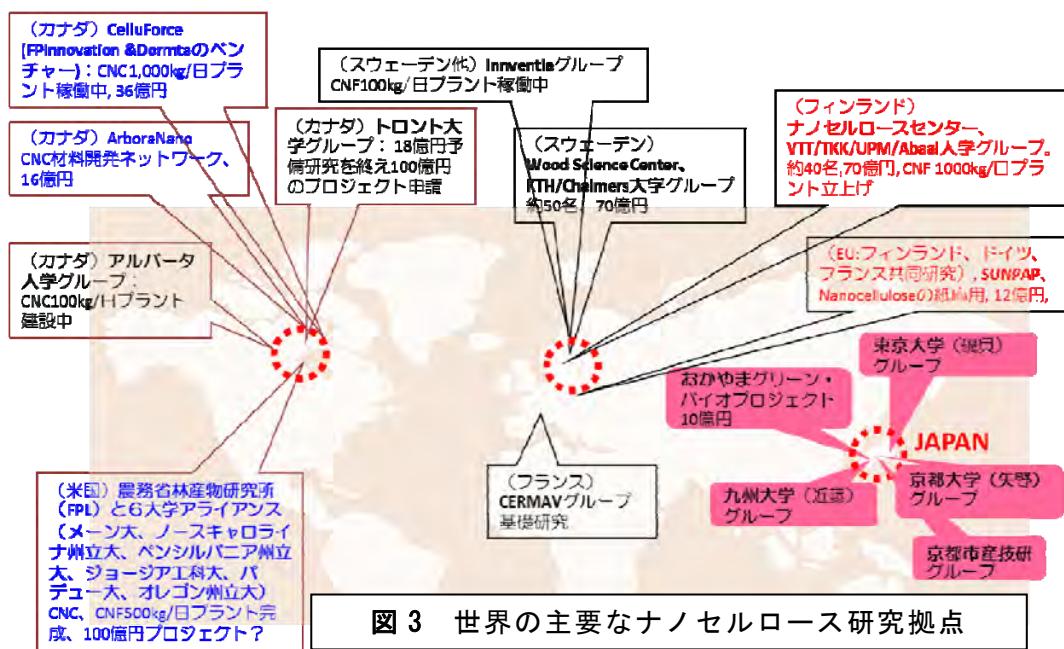


図 2 ナノセルロース研究の動向

Future Market Inc.



使して取り組んでいる。

カナダは、4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つくりを戦略的に進めている。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、企業へのサンプル供給を通じて用途開発を積極的に進めている。

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。一昨年からカナダ、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。その中で、カーボンナノチューブやフラーレン、ナノクレーといった 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。

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。

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。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。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。

2) 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4)、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課題である。

3) 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。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を図ることができる。これは生産性の向上において有利である。

4) 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んできた。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。

5) 2009年から、バイオエタノールやバイオエチレンからポリプロピレン樹脂(PP)やポリエチレン樹脂(PE)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5)。例えば、バイオPEの生産量はポリ乳酸の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、自動車部材用樹脂のグリーン化は、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していくといえる。

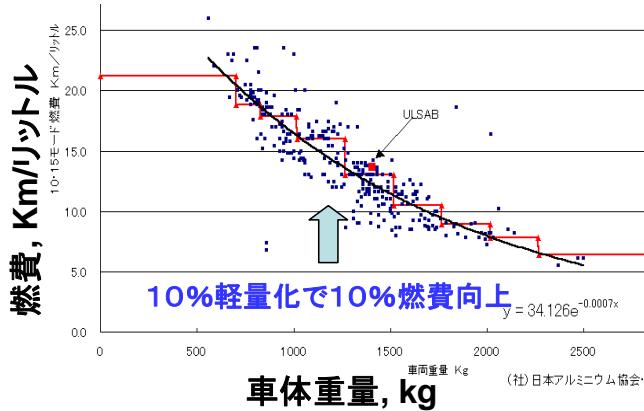


図4 車体重量と燃費の関係(ガソリン乗用車)

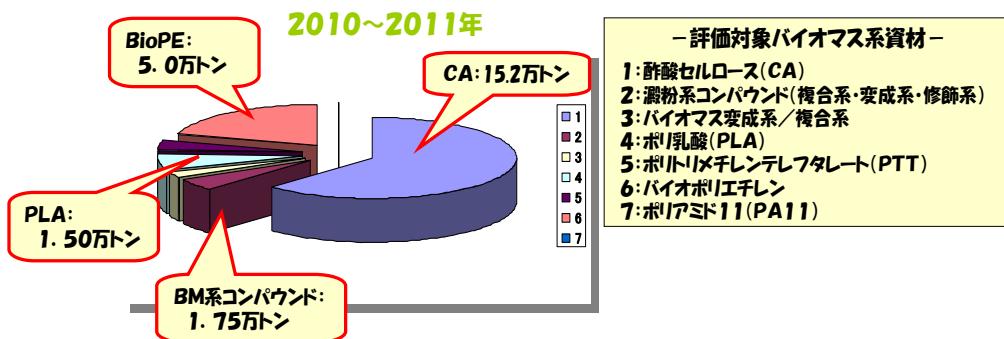


図5 バイオマスベースプラスチックの市場予測

⑥ 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。しかし、ガラス繊維が燃えないとために強化材料はサーマルリサイクルが困難である（図 6）。我が国は埋め立て処理地はすでに飽和状態であり、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が、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。

以上から、高機能化グリーン部材としては、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、さらにナノ解纖したセルロースナノファイバーは、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有望である。

2) 研究開発の目的

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、セルロースナノファイバー/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、により行う。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／自動車部材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する。それにより、セルロースナノファイバー強化材料が自動車用部材に要求される基礎特性を満たすことを確認するとともに、部材や材料・部材化プロセスに関わる技術を開発し、代替する実部材と比較して性能・コスト面で同等以上との見通しを得る。

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 平滑性	○ ○	△:難燃! ×	○ ×	×:不燃! ×

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）。

図 6 樹脂補強用高強度繊維の比較

2. 研究開発の成果

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

[1]-1 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した。

[1]-1-1 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 の分散性が高い溶媒に CNF 水懸濁液を入れ加熱脱水する方法を開発し、脱水 CNF が均一分散した懸濁液を得た。CNF には針葉樹漂白クラフトパルプ(NBKP)をビーズミルで機械的に解纏した CNF を用いた

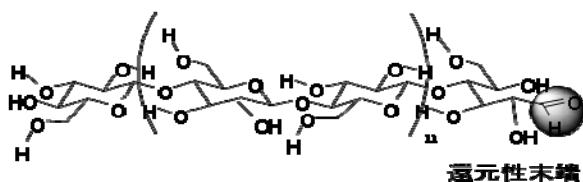


図 7 セルロースの構造

(以下、本研究の CNF として使用)。CNF 溶媒懸濁液にピリジンと種々の酸塩化物を加え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 8,9)

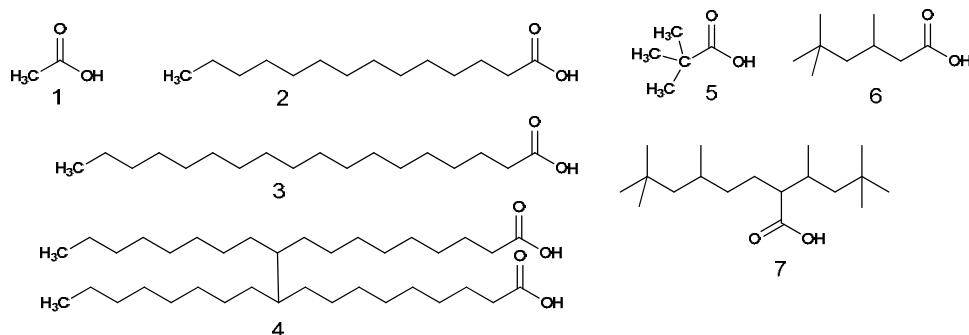


図 8 CNF に導入した鎖状脂肪族カルボン酸の構造

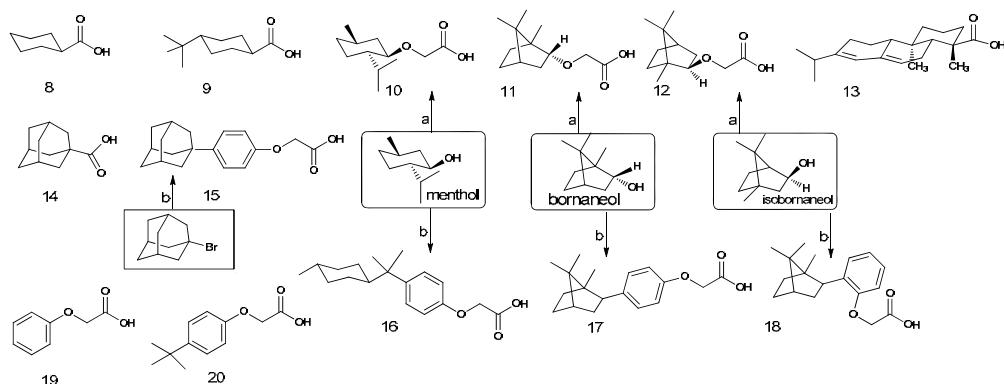


図 9 CNF に導入した環状構造及び芳香環を持つ脂肪族カルボン酸の構造

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。DS=0.55 以下では天然セルロース-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。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、種々の変性は DS=0.4 で行った。

b) 脂肪族カルボン酸変性 CNF による PP 樹脂補強

変性 CNF をポリプロピレン (PP) 樹脂と溶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 10,11)。変性 CNF の添加率は CNF10wt% (変性部分を含まず)とした。また、樹脂中での CNF 分散状態について X 線 CT 装置による観察を行った。X 線 CT 装置の最大解像度は 700nm であり、これより大きいものは白い像となって現れる。

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)、ピバロイル CNF(5)、ミリストイル CNF(2)を PP と複合化することにより PP 樹脂単独の弾性率 (1.83GPa) であるのに対し 1.3 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が明らかとなった。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)、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)、t-Bu シクロヘキサンカルボン酸 CNF(9)

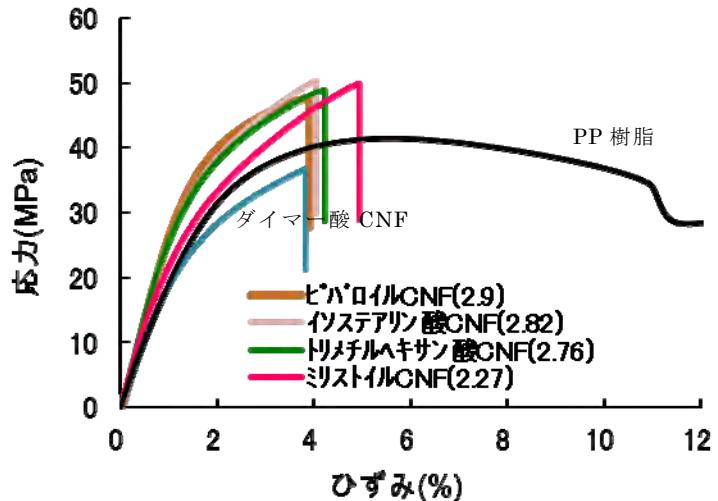


図 10 CNF 強化 PP 樹脂の強度特性 (鎖状脂肪族)

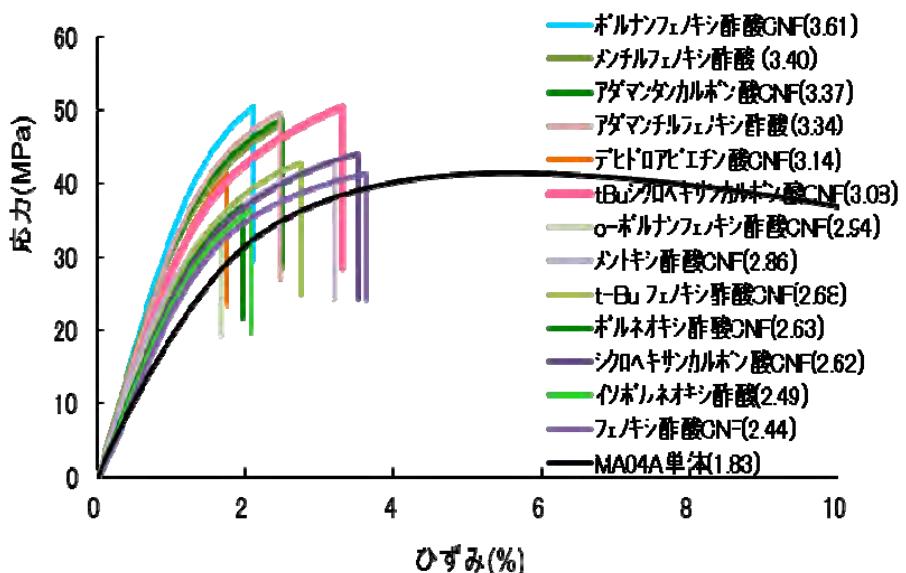


図 11 CNF 強化 PP 樹脂の強度特性 (環状構造および芳香環を持つ脂肪族) () 内の数字は引張弾性率, GPa.

を複合化することにより PP 樹脂単独の弾性率に対し 2 倍前後の向上が見られた。鎖状脂肪族カルボン酸も含む系統的な評価により、弾性率は分岐鎖が有ると高い傾向を示す他、環状構造、ビシクロ環、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、エカ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も明らかとなった。

最終的に、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、弾性率は 4.1GPa を、引張強度は 58.1MPa を達成した。この CNF による PP 樹脂の補強効率は世界トップである。

c) 脂肪族カルボン酸変性

CNF による HDPE 補強

a)で開発した変性 CNF について高密度ポリエチレン (HDPE) 樹脂の補強特性を PP と同様の手法で評価した。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 を 10wt%(変性部分を含まず)添加することで HDPE 樹脂の弾性率(0.82 GPa)は 3 倍~4 倍も増大した (図 12, 13)。

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

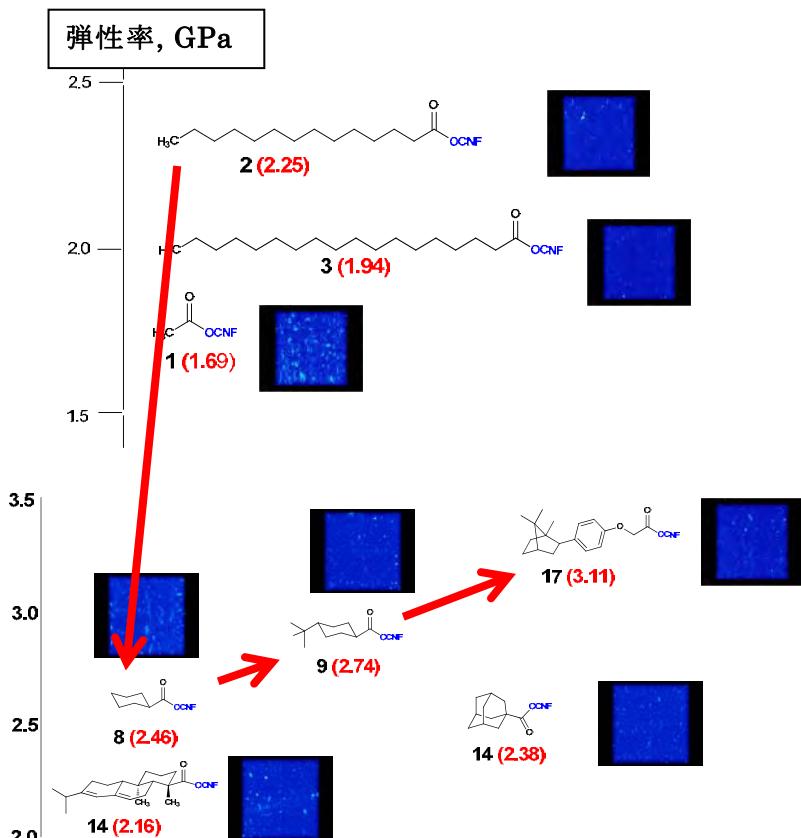


図 12 CNF 強化 PE 樹脂の構造と弾性率、分散性の関係
()内の数字は引張弾性率, GPa.

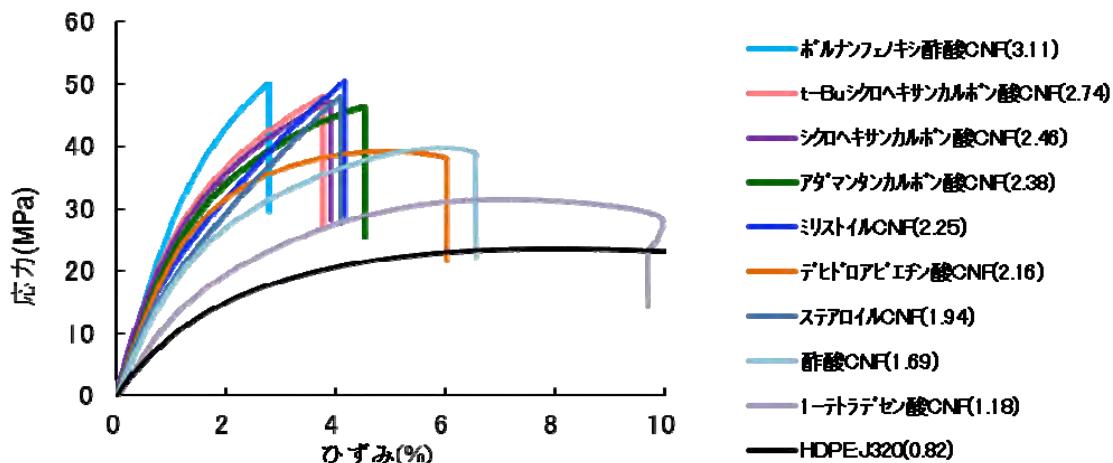


図 13 CNF 強化 PE 樹脂の強度特性 ()内の数字は引張弾性

ったが、同じ量の変性 CNF 添加では HDPE の方が PP より高い補強率が得られた。この CNF 強化 HDPE 樹脂の強度特性は世界トップである。

本研究開発により、極性の大きく異なる、すなわち CNF とは全く相溶性が無いポリオレフィン樹脂の CNF 補強における化学変性の必要性が明確になるとともに、化学変性と補強特性の関係を系統的に評価出来た点は、本研究開発の成果として特筆すべき点である。

d) 変性 CNF 添加による耐熱性の変化

化学修飾による CNF の耐熱性向上は高温での複合化（混練り、成形）において樹脂の選択の幅を広げるために重要である。これまでに検討した化学変性 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。その機構などについては明らかになつていかないところが多く、熱安定性と化学構造の相関性はこれから検討課題である。

e) シシケバブ構造の発見

HDPE や PP, PA において、樹脂中に均一分散した変性 CNF の表面から射出成形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（図 14）。このことは、剛直で表面改質が容易なナノフィラーとしての 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る。同様のシシケバブ構造は、後述する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。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。

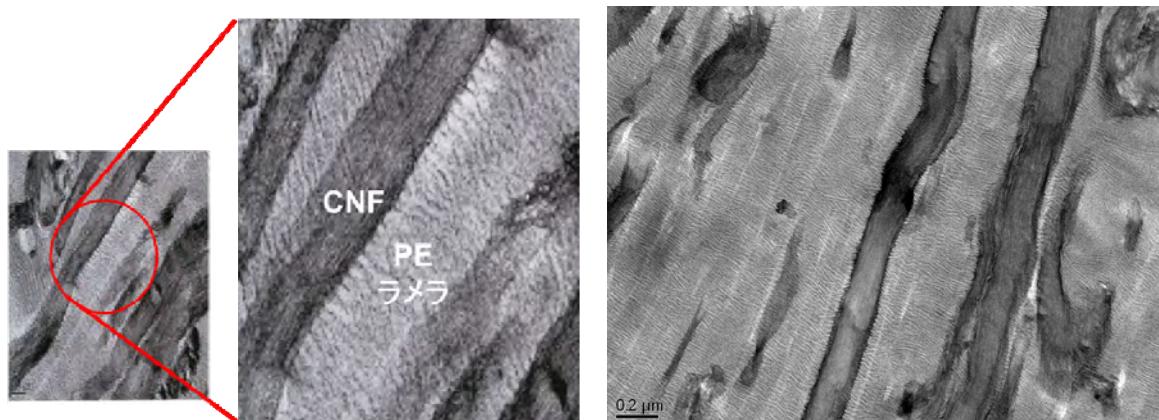


図 14 セルロースナノファイバー表面からのポリエチレン結晶の成長

[1]-1-2 樹脂強化用汎用型変性 CNF の開発

[1]-1-1 の成果に基づき、汎用型の CNF 変性技術の開発を目指した。変性剤を開発し CNF を疎水変性し、これを熱可塑性樹脂と溶融混練により複合化した後、射出成形により試験片を作製し強度特性等を評価した。

a) 疎水変性 CNF の特性

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（図 15）、CNF の特徴である高結晶性は保たれることが分かった。

b) CNF/HDPE 複合材料

疎水変性 CNF/HDPE 複合体は HDPE 樹脂単体に比べて、10wt%の CNF 添加（変性部分を含まず）で弾性率が 4.4 倍、引張強度が 2.4 倍にまで向上し、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 を達成した（図 16）。

また、疎水変性 CNF/HDPE 樹脂複合材料の線熱膨張は樹脂単体のおよそ 1/5 まで抑制され、線熱膨張係数（CTE）は 50ppm/K 以下になった。荷重たわみ温度（HDT、0.45MPa）においても HDPE 樹脂単独の荷重たわみ温度が 78°C であるのに対し、疎水変性 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了。

c) CNF/HDPE 複合材料の耐衝撃性向上

CNF 強化複合材料の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を PE 骨格を有する高分子量添加剤の添加により検討した。CNF 添加量は 10wt% とし、添加剂量を HDPE に対して 4~50wt% とした。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/m^2) に対して疎水変性 CNF を添加すると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 6kJ/m^2 を達成した（図 17）。

d) CNF/PA12 複合材料

PA12 樹脂の引張弾性率および引張強度は、10wt%の疎水変性 CNF 添加により、それぞれ 2.3 倍、1.8 倍にまで向上した。また、線熱膨張係数（CTE）は、PA12 樹脂単体に比べておよそ 1/3 の 33ppm/K まで低下した。この値は自動車外板に使用されるアルミニウム合金に匹敵する。また、湿度変化に対しても高い寸法安定性を示すことが分かった。

e) CNF/PLA 複合材料

PLA 樹脂に CNF を 10% 添加した疎水変性 CNF/PLA 複合材料の強度特性は、PLA 樹脂单

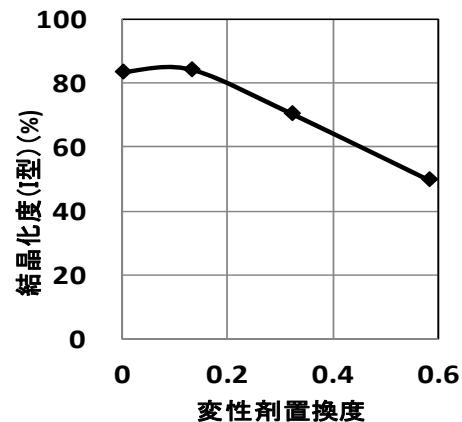


図 15 化学変性による結晶性の変化

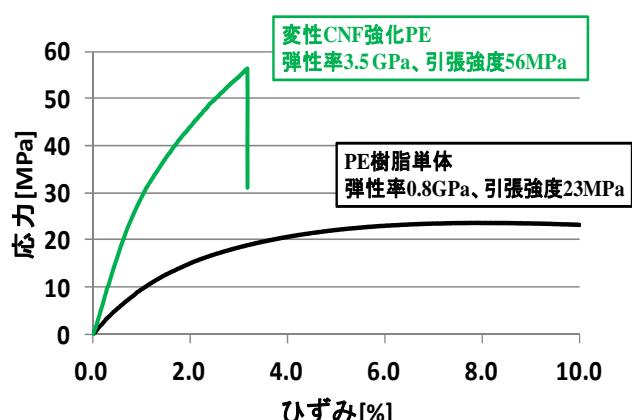


図 16 HDPE 樹脂および変性 CNF/HDPE 樹脂複合材料の応力ーひずみ曲線

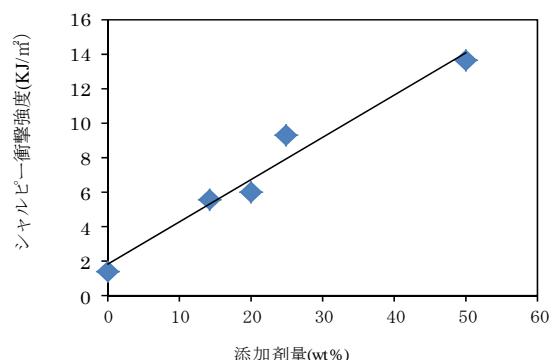


図 17 高分子量添加剤の添加量と衝撃強度の関係

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。

[1]-1-3 ポリアミドおよびポリアセタールのCNF強化

上記の疎水化変性とは異なる変性でポリアミド(PA)11、12およびポリアセタール(POM)のCNF補強について検討した。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。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。

a) CNF強化PA12材料

PA12の強化にはカチオン変性CNFを用いた。本処理によりセルロースの水素結合抑制、および静電反発が発現し、PA12マトリックスにおけるCNFの分散性が向上した。得られたCNF5wt%添加複合材料は、代表的なナノフィラーである有機化モンモリロナイト添加複合材料と同等以上の曲げ特性を示し、PA12に対して弾性率は37%、曲げ強度は23%の向上があった。特にノッチ無しの衝撃試験においては、他の複合材料が破断、PA12単体はその柔軟性により折れ曲がったにも関わらず、開発材料においては僅かな変形を伴い打撃ハンマーを停止させた。これは高い弾性率、強度、耐衝撃性によるものと考えられる。図18にノッチあり衝撃試験の破断面を示す。開発材料においては、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。

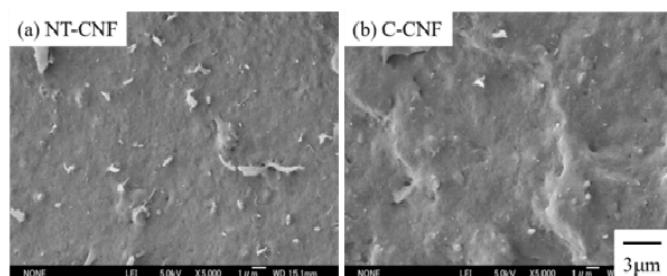


図18 Izod衝撃破断面観察写真

b) CNF/PA11複合材料

CNFに対して様々なカチオン変性を行い、バイオポリマーであるPA11に10wt%添加してオールバイオ複合材料を開発した。変性によりCNFはその分散性が改善され、曲げ弾性率および曲げ強度が各々78%および47%向上した。さらに荷重たわみ温度試験(1.8MPa負荷)においては、PA11に対して62°C、未処理CNF複合材料に対して43°Cの大きな向上が見られた(図19、反応型ポリマーII)。また、その弾性率、強度、耐熱性は、自動車外板材に使用が可能なPPEアロイと同等以上であった。

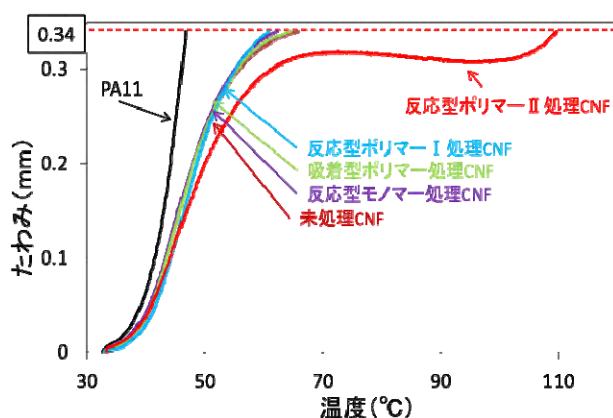


図19 CNF/PA11のHDT温度曲線

c) CNF/POM 複合材料

POM の強化材料として幾つかの疎水変性 CNF を使用した。その中で耐熱性を高めた疎水変性処理 CNF(図 20 の B タイプ)は、高い弾性率および強度を示した。HDT 測定の結果、成形体の耐熱性も POM に対して 40°C 以上も向上した。チタン酸バリウム強化 POM、ガラス繊維強化 POM との摺動性を比較した場合、低摩擦係数且つ低摩耗量であることも確認できた。

以上、本事業で開発した疎水変性 CNF は、様々なポリマーマトリックスに対して有効な強化材として機能することが明らかとなつた。

[1]-2 添加剤の開発

a) 高分子分散剤による CNF 表面処理

PP 樹脂、HDPE 樹脂を対象に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高分子分散剤(図 21)を設計し、固定化部分を CNF 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。

図 22a 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。一旦 CNF に吸着した分散剤は、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つた。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ことを示す。図 22b、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。すなわち親水的な CNF の表面を分散剤添加で安定して疎水化することに成功した。

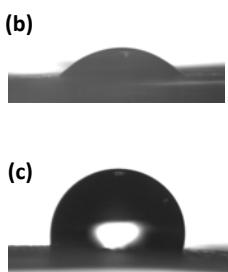
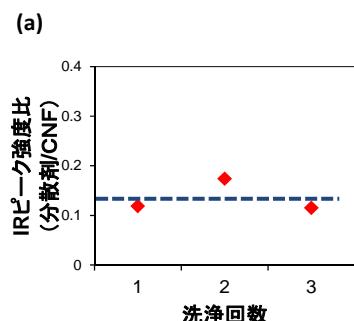


図 22 (a) THF 洗浄回数と分散剤とセルロース成分の FT-IR 強度比の関係、(b) 未処理 CNF 不織布の水接触角写真、(c) 分散剤被覆 CNF 不織布の水接触角写真

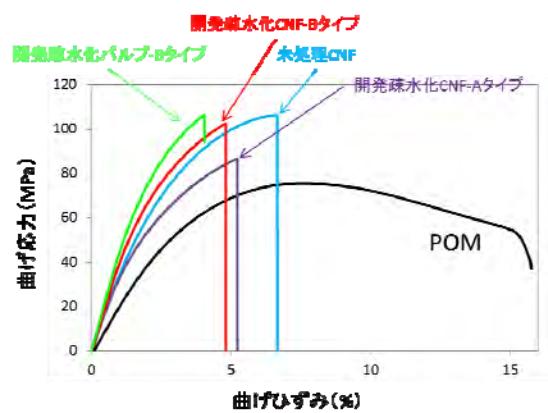


図 20 CNF/POM の曲げ試験における応力ひずみ曲線

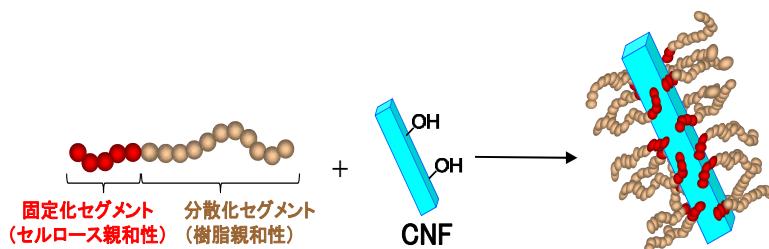


図 21 高分子分散剤による CNF 表面改質の概念図

b) 高分子分散剤処理 CNF によるポリオレフィン樹脂強化

CNF と分散剤、マトリクス樹脂(HDPE)、PP を混合し、二軸混練機にて複合化後、射出成形することでダンベル型試験体を得た。図 23 に HDPE 樹脂について成形体の応力-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、無処理 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 倍の値に匹敵する。さらに、混合物の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。マトリクス樹脂が PP の場合でも、同様に、分散剤添加により CNF の補強効果を高めることができた。

得られた成形体の X 線 CT 観察から、無処理 CNF/HDPE 成形体は CNF の凝集が顕著だが、CNF/分散剤/HDPE 成形体は CNF が樹脂中で良好に分散していることが分かった。興味深いことに、CNF/分散剤/HDPE 成形体の TEM 観察の結果でも、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性率と強度に大きく寄与していることが強く示唆される。

c) パルプを出発原料とした CNF 強化樹脂複合材料の作製

b) ではビーズミル装置で解纖した 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。そこで、リファイナー処理湿潤パルプ(NBKP)を出発原料に用い、二軸押出機でパルプを解纖しながら高分子分散剤の吸着および樹脂との複合化を試みた。この手法により得られた成形体の引張試験結果を図 24 に示す。CNF を出発原料にしたときよりも高い補強効果が得られ、弾性率は 3.0 GPa、強度は 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 倍の値に匹敵する。この成形体を偏光顕微鏡により観察すると、1 μm 以上の幅を有するパルプがあ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。

以上、高分子分散剤の添加だけで、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 の均一分散を達成するとともに、熱可塑性樹脂の補強に成功した。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纖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、10%CNF 添加において弾性率 3.0GPa、引張強度 60MPa を高分子分散剤の添加だけで達成した。

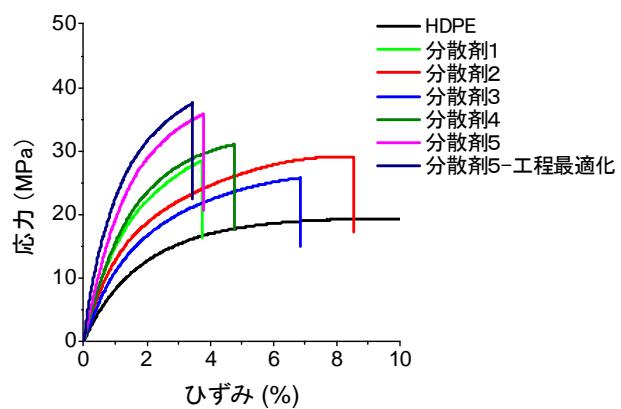


図 23 応力-ひずみ曲線

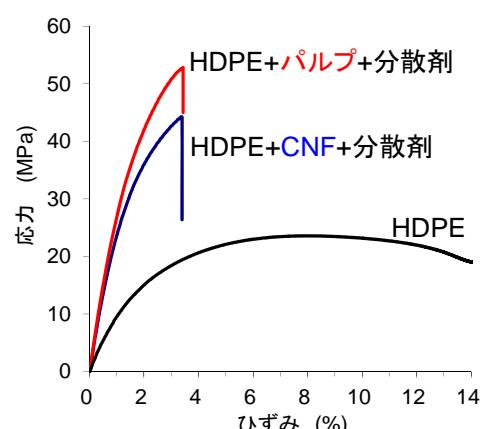


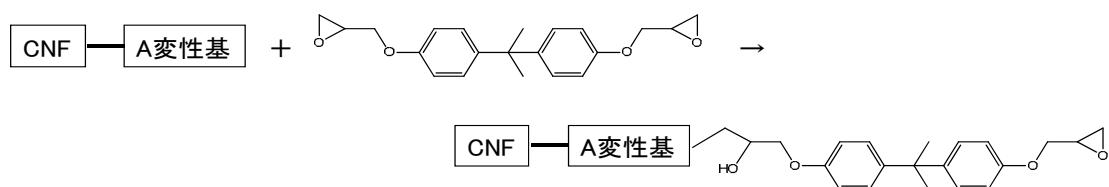
図 24 応力-ひずみ曲線

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

[2]-1 化学修飾による界面制御

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 含有成形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 25) の作製において、DS を制御して変性 CNF を得ることに成功した (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) も合成できた。



た（図 27）。

次に成形品中の CNF 添加率の高い系で補強特性を評価した。変性 CNF シートを作製し、硬化剤を含んだエポキシ樹脂を含浸し、積層、プレス成型して変性 CNF 含有成形品を作製した。含有量は約 40% であった。CNF を含有していない成形品に比べ、未変性 CNF 高含有成形品の曲げ強さは 1.2 倍、弾性率は 2.4 倍に向上した。A1 変性 CNF 補強では更に物性が向上し、曲げ強さは約 1.3 倍、弾性率は 2.7 倍に向上した。B5、B6、B7 変性 CNF 含有成形品の曲げ強さはエポキシ樹脂のみの成形品と比べ約 1.6 倍、弾性率は約 3 倍に達した。（図 28）。

続いて、より高いアスペクト比(HA: High Aspect) を有する CNF を高圧ホモジナイザーで作製し(HA-CNF)、エポキシ樹脂の補強特性を評価した。A 変性を DS=0.3 で行った。成形体の CNF 含有量は 40wt% とした。比重 1.4 で曲げ弾性率は 10.5GPa に、曲げ強度は 216MPa に達した（表 1）。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。変性 CNF 含有成形品はより軽量（比重 1.4）でほぼ同等の弾性率、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ことが確認された。

表 1 高アスペクト比含有成形品曲げ強さ結果（繊維率：約 40%）

成形品	CNF種類	変性種類	DS	曲げ強さ MPa	曲げ弾性率 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

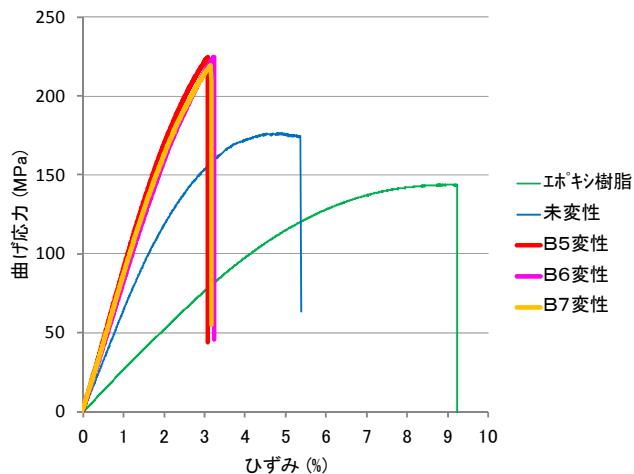


図 28 B 変性 CNF 高含有成形品の曲げ試験
(CNF : 40wt%)

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

[3]-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(HDPE)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した。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) 発泡材料の調整と粘弹性特性

疎水変性 CNF と HDPE を複合化し、厚さ 1mm のダンベル状に射出成形した(CNF 含有率 10wt%、15wt% の材料を以下変性 CNF10%PE、変性 CNF15%PE と称す)。同様に未処理

CNF と HDPE を複合化し射出成形した(以下 CNF10%PE と称す)。また、HDPE のみを射出成形した(以下 PE100% と称す)。

成形品の貯蔵弾性率 G' の温度依存性を図 29 に示す。PE100% は融点である 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た。これに対し CNF を疎水化処理した変性 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 の分散性および界面接着性が向上したためと推測される。

b) 超臨界 CO_2 によるバッチ式発泡体の特性

超臨界 CO_2 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 30 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 CNF を添加した発泡体の方が気泡径は小さく気泡数密度が高い。図 30 に示した溶融状態での 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。

PE100%、CNF10%PE、変性 CNF10%PE、変性 CNF15%PE の発泡体の比重に対する曲げ弾性率を図 31 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 含有率の増加および疎水変性が弾性率の増加に有効であることが分かる。変性 CNF による補強効果と気泡微細化効果が相まって、自動車部材に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。これは、本研究の特筆すべき成果といえる。本技術により自動車部材の大幅な軽量化が期待できる。

[3]-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 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ことである。材料着色に

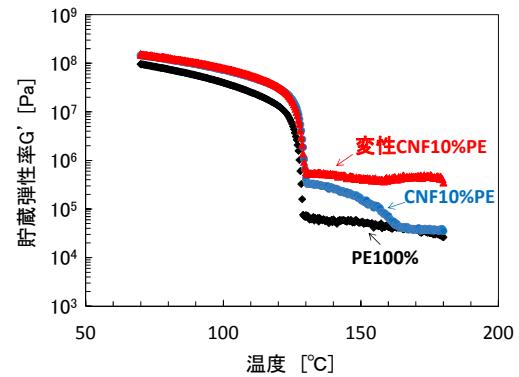


図 29 CNF 強化 HDPE の貯蔵弾性率の温度依存性 (周波数 : 1Hz、昇温速度 : 2°C/min)

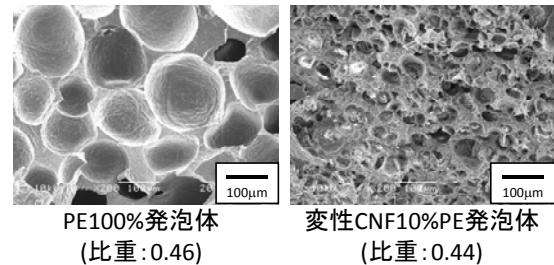


図 30 変性 CNF 強化 HDPE と HDPE の発泡体断面 SEM 画像 (発泡温度 : 125°C)

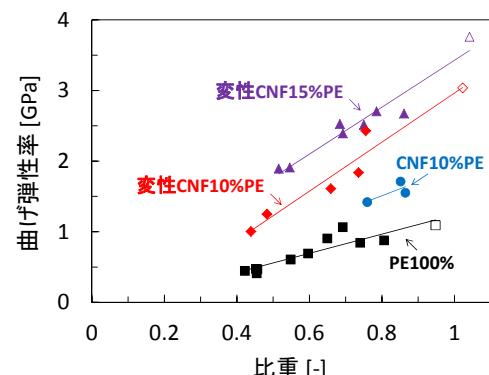


図 31 変性 CNF 強化 HDPE 発泡体の比重に対する曲げ弾性率

より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 の染色は綿に対して一般的に使用される反応染料を用いて行った。図 32 に反応染料で染色した染色 CNF 分散液の様子を示す。鮮やかに染色された CNF 水分散液が得られ、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。得られた染色 CNF 水分散液は混合することで、より多彩な色表現が可能である。

b) 染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の作製

当初技術で CNF/熱可塑性樹脂複合材料を作製した場合、CNF の解纖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 33）。

c) 染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料（色見本）の作製

染色 CNF（赤）、同（黄）および同（青）と PE を複合化（CNF 含有率 10wt%）し、それらの比率を変えることで、染色 CNF/熱可塑性樹脂複合材料の色見本を作製することに成功した（図 34）。また、染色 CNF を少量添加した化学修飾 CNF/PE 射出成形体を作製し、強度特性の向上を認めた。

以上、綿に対する染色方法を応用することにより CNF 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、加えて 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。

[3]-3 CNF 強化自動車用樹脂材料部材評価

研究項目[1]～[2]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ディング材料をアドバイザーである 6 社(H22-23 年度は 4 社)の自動車メーカーに 2～4 回提供し、メーカーの視点から成形性や成形体の物理特性評価を受け、材料設

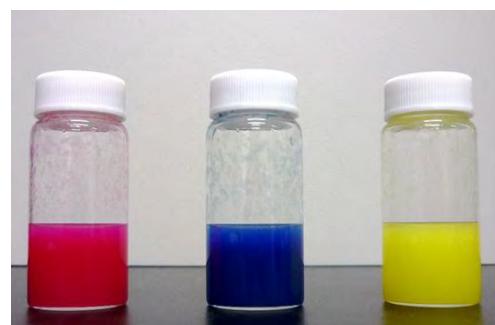


図 32 反応染料で染色した CNF 水分散液 (0.5%濃度)

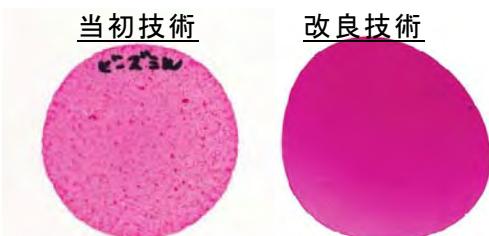


図 33 CNF／熱可塑性樹脂複合材料の作製方法の改良



図 34 染色 CNF/PE 色見本

計にフィードバックした。その結果、複数の自動車メーカーで評価に基づき部品を決め、実用化に向けた検討を開始している。

[3]-4 自動車部材用化学変性 CNF 実用化技術の開発

[3]-4-1 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

研究開発項目[1]で開発した疎水変性により CNF と樹脂との親和性が大きく改善され、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 CNF 強化樹脂材料を得ることに成功した。しかし、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ドィング工程にかかるコストは事業化の大きな障壁になる。そこで、化学変性したパルプを二軸押出機で樹脂ペレットと溶融混練して、パルプのナノ解纖と樹脂中への均一分散を一工程で行う技術を開発した。

a) 変性パルプ/HDPE のコンパウンドィング

研究開発項目[1]の成果を基に、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で HDPE とコンパウンドィングし、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パルプ解纖状態を評価した。電子顕微鏡観察では、成形後の材料を 160°C のキシレン中に浸漬し HDPE を除去して観察した。

①原料パルプにリファイナー処理で表面を軽く解纖したパルプの使用、②HDPE との相溶性を向上させる化学変性の最適化、および③マスターbatchの開発により、図 35 に示す様に、乾燥した変性パルプを樹脂ペレットと二軸押出機で混練するだけで、化学変性パルプのナノ解纖とナノ分散が可能になった。変性パルプを 10wt%（変性部分の重量は含まず）添加し解纖、混練した成形材料の引張特性では弾性率は 3.5GPa、強度は 56MPa に達し、研究開発項目[1]と同じ補強効果が得られた。また、線熱膨張係数も疎水変性 CNF/HDPE の複合材料と等しい値を示した（図 36, 37）。

さらに、投入パルプ濃度、二軸押出機のスクリューデザイン、回転速度、酸化防止剤添加について検討し、コンパウンドィングの条件とナノ解纖の程度、成形体の強度特性との関係を明らかにし、最適化を行った。

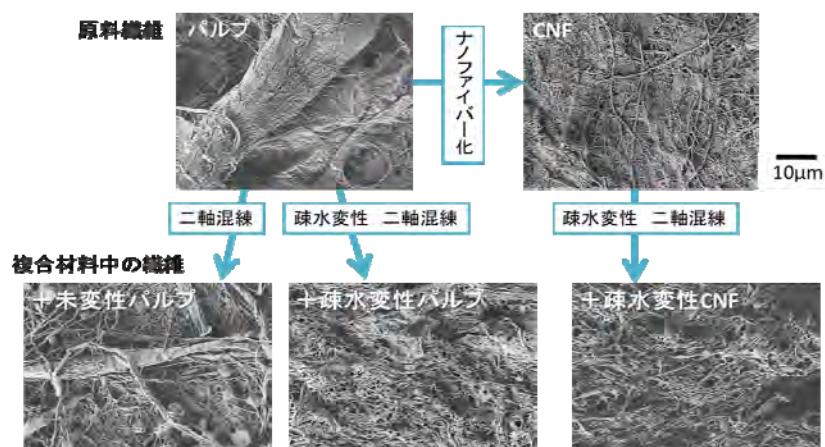


図 35 原料および複合材料中の纖維

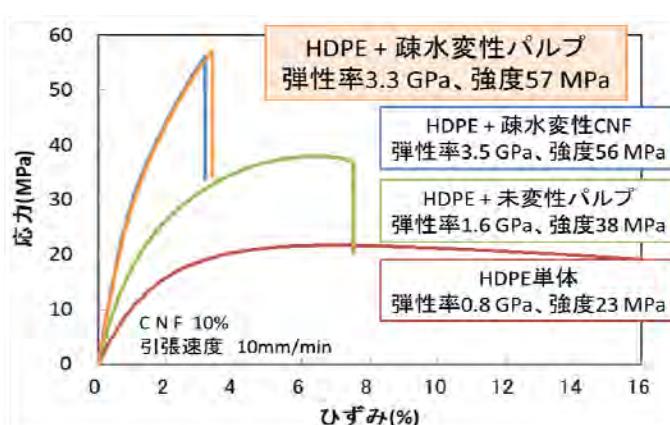


図 36 複合材料の引張特性

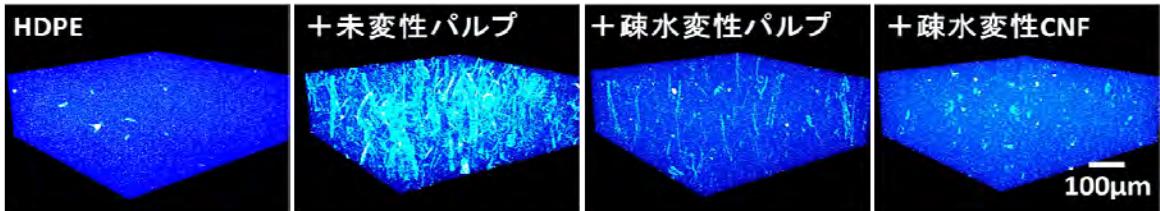


図 37 複合材料の X 線 CT

その結果、CNF 強化 HDPE 製造では、二軸押出機は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 の太い纖維が観察されたが、条件最適化後は弾性率は 3.0GPa、強度は 47MPa とさらに高い補強効果を示し、全ての纖維を X 線 CT の分解能 700nm 以下にまで解纖できた（図 38）。また、固相せん断混練装置を用

い、材料の変色を抑制し、弾性率 3.1GPa、強度 49MPa の高い補強率で全ての纖維を 700nm 以下まで解纖することに成功した。樹脂が HDPE から PP に変わった場合でも同様の結果が得られた。

以上、疎水変性した製紙原料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纖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に成功した。今後、より解纖の進んだアスペクト比の大きい CNF を樹脂中に均一分散できれば、材料特性のさらなる向上や纖維配合比率の低減が期待できる。

b) 自動車部材用化学変性 CNF 実用化技術の開発

事業化のための化学変性パルプ製造プロセスのスケールアップと汎用の中・大型二軸押出機における CNF 強化樹脂材料の製造条件の最適化を行った。

化学変性のスケールアップについては、実験室レベルの 10 倍の処理スケール (2 kg / バッチ) において、ポリオレフィン樹脂との複合化後に、研究開発項目 1 において明らかになった処理効果と同等の効果を得ることに成功した。

中・大型二軸押出機での製造条件の確立については、スクリュー径の増加に伴う周速の違い（回転数の影響）、スクリューとシリンダー（加熱筒）とのクリアランス、投入量増加の影響（加熱滞留時間の違い）、加熱温度の影響に注意し、検討を進めた。図 39 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。汎用二軸押出機を用いた量産試作でも、実験室レベルと同等の性能の材料作製が安定して可能になった。使用した汎用二軸押出機は、実験室レベルのものと比較して、時間当たりの生産量がその 10 倍～20 倍に

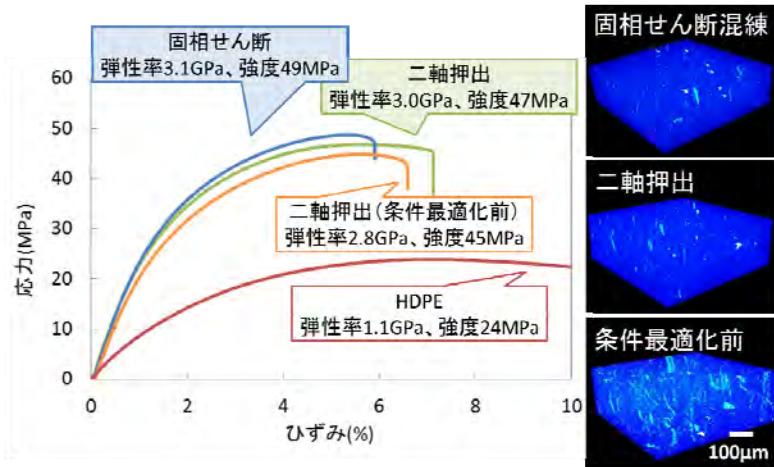


図 38 複合材料の曲げ特性と X 線 CT

相当する。

続いて、HDPE 系材料の量産試作を基に、PP 系材料での量産試作条件を検討した。PP は HDPE に比べ高い温度での溶融混練が必要であることから加工温度の影響に留意し検討を進め、機械的特性が実験室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のスケールアップを達成するとともに、変性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纖・溶融混合を可能とする手法を確立できた。この手法は、他の汎用樹脂（ステレン、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。

以上の[3]-1 から[3]-4 の成果を複合して、CNF 強化自動車用樹脂材料部材化プロセスに関する基盤技術を開発した。その結果、代替する自動車実部材と比較して性能・コスト面で同等以上との見通しを得た。このことから、参画企業の星光PMC が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（年間 24 トン）の建設を始めた。

[4] 事業化に向けた関連特許の調査及び分析

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、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。

[5] 研究成果の公表

本事業の実施期間中に研究成果報告会を京都大学主催の生存圏シンポジウムとして三回開催し（うち一回は国際シンポジウム）、研究成果を積極的に公表した。産業界を中心に延べ 1400 人に達するシンポジウムへの参加者を得て、セルロースナノファイバーの事業化を支えるコミュニティの形成を図ることができた。

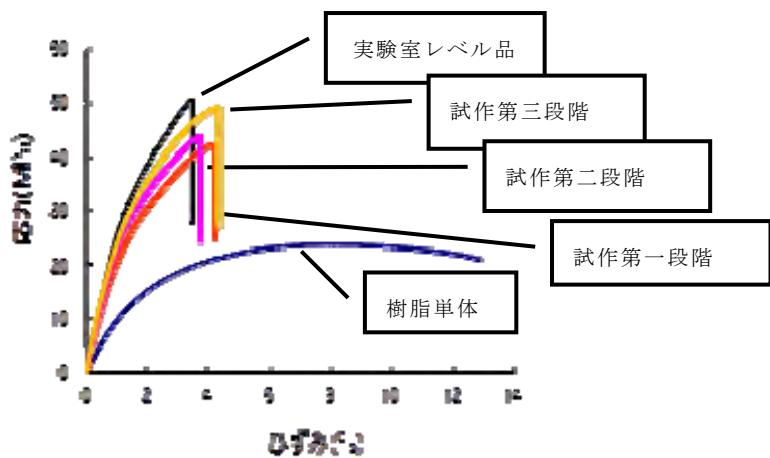


図 39 量産品の引張特性の推移 (CNF10%/HDPE 材料)



図 40 平成 23 年度生存圏シンポジウム

3. まとめ

2年間の研究期間において、産業的にも学術的にも重要な多くの成果を挙げることが出来た。すなわち、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、高い補強率を示し、かつ実用化が容易な化学修飾法を見いだした。

さらに、特筆すべき成果として、HDPEやPP、PAでは、射出成形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シシケバブ構造が形成されることを発見した。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。

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溶融混練して、パルプのナノ解纖と樹脂への均一分散を一工程で行う技術を世界で初めて開発した。得られた複合材料は、ナノ纖維の分散性や物性（引張特性、線熱膨張等）において出発物質に化学変性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纖工程が無くなり、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。並行して、アドバイザー評価によりセルロースナノファイバー強化材料が自動車用部材に要求される基礎特性を満たすことを確認するとともに、部材や材料・部材化プロセスに関わる技術を開発し、代替する実部材と比較して性能・コスト面で同等以上との見通しを得た。本プロジェクト参加企業である星光PMCが変性CNF製造用のテストプラント（24トン／年）の建設を始めたことは、これらの成果に負うところが大きい。

今後、テストプラントで製造される化学変性パルプ、CNF、変性CNFマスターバッチが自動車部材のみならず、家電部材、建築資材、包装・容器といった用途においても広く評価され、石油由来化学品と比較して同等以上の性能でコスト競争力があることが認められることで、石油枯渇リスクの低減、温暖化ガスの排出削減に大きく貢献する大型産業資材となる。それは、製紙産業、化学産業、自動車産業、建築資材産業、家電産業、包装・容器産業といった我が国の基幹産業の国際競争力強化に大きく貢献する。国土の7割を森林が占める我が国には、高機能グリーンナノ材料を製造する技術もそのための持続的バイオマス資源もあると、広く社会に認められる時代が早期に訪れることが期待したい。

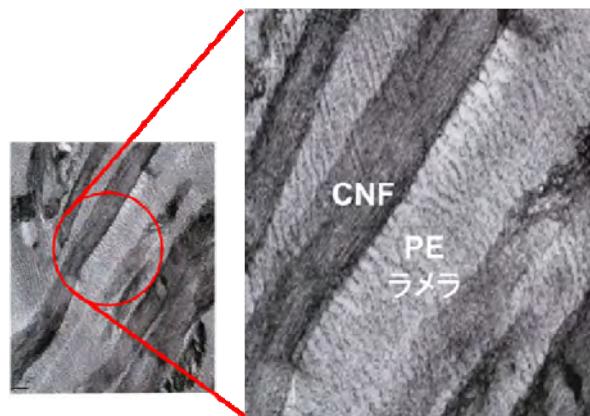


図 セルロースナノファイバー表面からのポリエチレン結晶の成長