

# “セルロース ナノファイバー 最前線”

平成23年3月10日（木）13:00-18:00

京都大学宇治キャンパス 宇治おうばくプラザ きはだホール

主催： 京都大学生存圏研究所、(財)京都高度技術研究所、京都市、  
京都バイオ産業技術フォーラム、京都バイオ産業創出支援プロジェクト

後援： 経済産業省近畿経済産業局、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構、  
(財)バイオインダストリー協会、(財)化学技術戦略推進機構、京都府、  
京都商工会議所、(社)京都工業会、京都産学公連携機構、  
京都環境ナノクラスター、NPO法人近畿バイオインダストリー振興会議

## 「セルロースナノファイバー最前線」

### ◇プログラム◇

13:00-13:05 開会挨拶

13:05-13:10 はじめに

13:10-13:50 講演 1

「TEMPO 酸化シングルセルロースナノファイバーの開発状況」

日本製紙(株) 総合研究所 主任研究員 河崎 雅行 氏

13:50-14:30 講演 2

「セルロースナノファイバー強化透明樹脂材料の開発」

(株)三菱化学科学技術研究センター 有機系機能材料研究所  
グループリーダー 根本 明史 氏

14:30-14:40 〈休憩〉

14:40-15:20 講演 3

「キチンナノファイバーの製造と応用」

鳥取大学 工学部 講師 伊福 伸介 氏

15:20-16:00 講演 4

「セルロースナノファイバーに関する海外動向と京都大学における最新の成果」

京都大学 生存圏研究所 教授 矢野 浩之 氏

16:00-16:10 〈休憩〉

16:10-18:00

NEDO グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術開発

「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」 成果発表

発表 1 「プロジェクトの概要」

京都大学 生存圏研究所 矢野 浩之 氏

発表 2 「ポリオレフィン樹脂との複合化」

京都大学 生存圏研究所 中谷 丈史 氏

発表 3 「セルロースナノファイバー強化 PP 樹脂材料の微細発泡」

京都市産業技術研究所 伊藤 彰浩 氏

発表 4 「変性セルロースナノファイバー強化樹脂材料の開発」

星光 PMC(株) 佐藤 明弘 氏

発表 5 「ナイロン樹脂・ABS 樹脂との複合化」

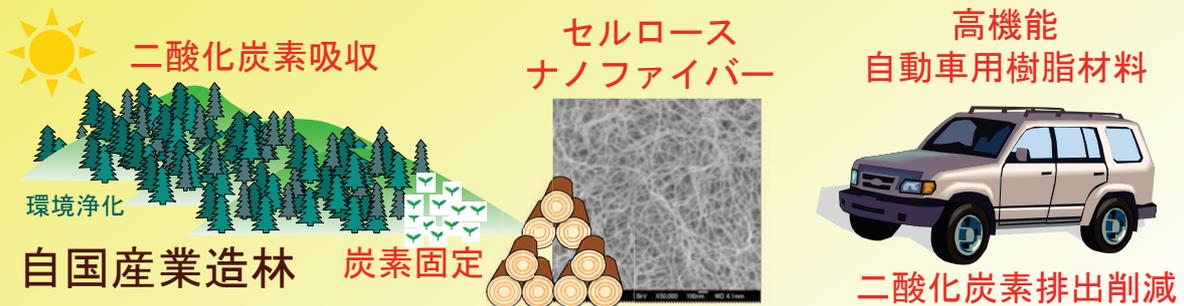
京都市産業技術研究所 仙波 健 氏

18:00 閉会挨拶

# H21-22年度NEDO GSCプログラム

プロジェクト名: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

プロジェクトメンバー:京都大学、京都市、  
王子製紙(株)、三菱化学(株)、DIC(株)  
アドバイザー:トヨタ車体(株)、日産自動車(株)、スズキ(株)

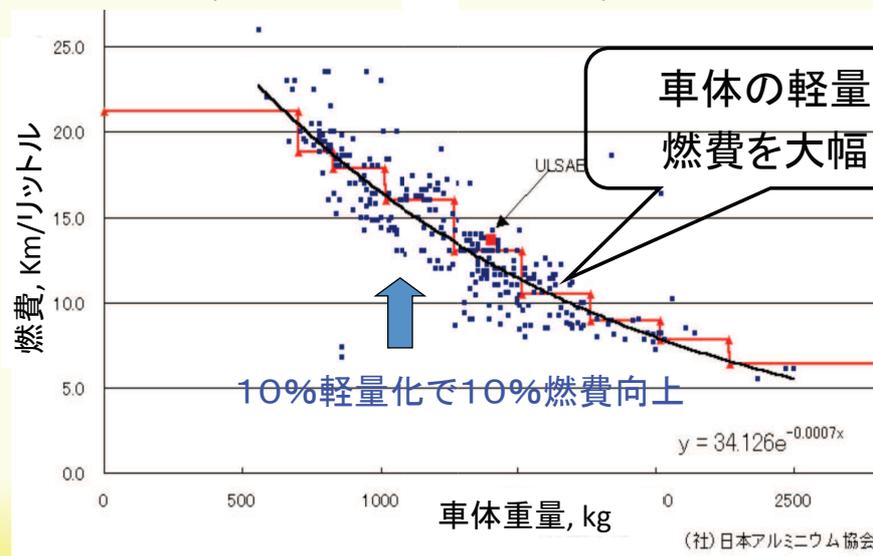


## 自動車部材のプラスチック化 - 重要性 -

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

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

車体重量と燃費の関係(2003年10月, ガソリン乗用車)



# 自動車部材のプラスチック化

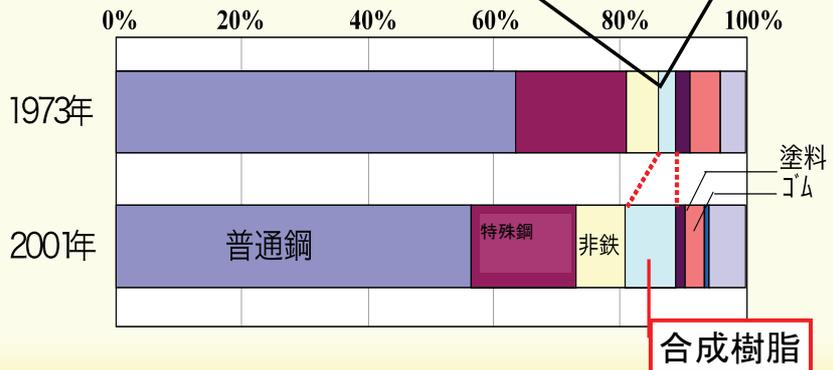
2008年度NEDOエコイノベーション推進事業「サステナブルバイオによる軽量自動車部材の開発に関する調査」報告書より  
調査責任者: 矢野浩之(京都大学)

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。



上: ドアモジュール  
下: ラジエータサポート

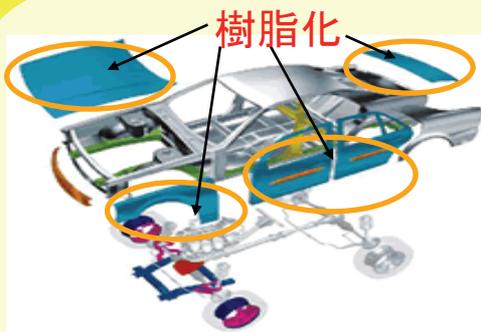
現在は車体重量の10%近くまでプラスチック化が進行。そのうちの60%強は生産性に優れたPP/PE樹脂の射出成形品。将来はバイオPP, PEに。



「日本の自動車工業 2002」 日本自動車工業会

## 自動車部材のプラスチック化 - 挑戦 -

さらなる軽量化: 外板用途 → 繊維補強によるプラスチックの高機能化



電気自動車: 100年に一度の大変革  
材料は使い勝手の良いプラスチック?

### 課題

高強度繊維による樹脂強化で  
強度、寸法安定性が大きく向上

セルロースナノファイバー

補強用繊維	CNF	炭素繊維 (PAN系)	アラミド (Kevlar® 49)	GF
密度 (g/cm <sup>3</sup> )	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

リサイクル性	○	△: 難燃!	○	×: 不燃!
平滑性	○	×	×	×

• 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

➡ CNFへの期待

# ポリオレフィン樹脂との複合化

京都大学 生存圏研究所

○中谷文史、矢野浩之、中坪 文明

奥村博昭、大澤陽子

京都大学 化学研究所

辻井敬亘

王子製紙株式会社

尾村春夫

三菱化学株式会社

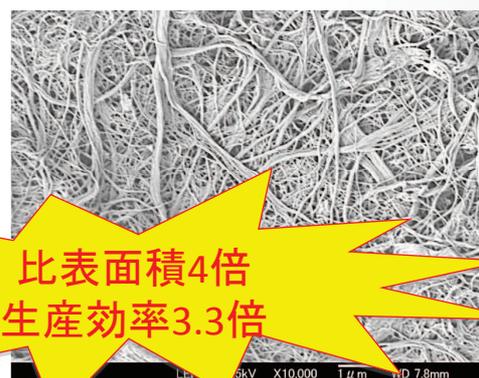
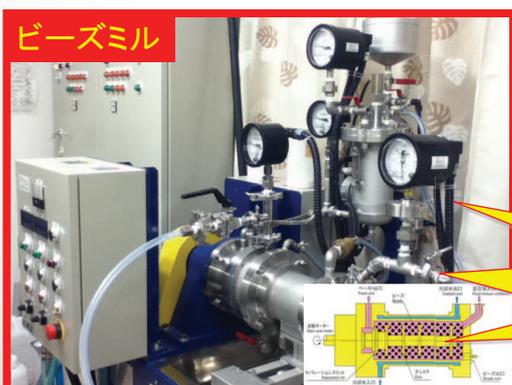
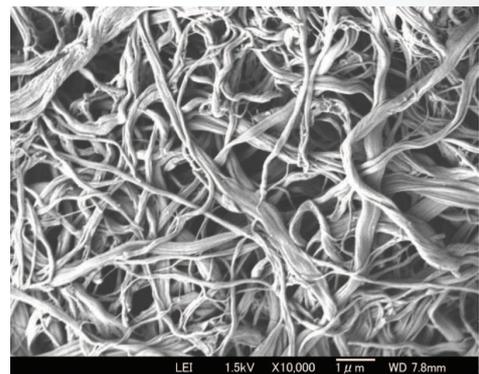
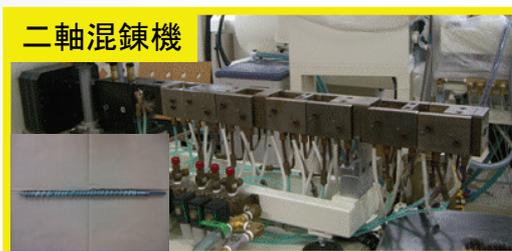
加藤友寛

## 1. 概要

- ・研究開発システムを紹介
- ・CNFは前回プロジェクトで開発されたものよりもより詳細で生産効率の高いものを開発
- ・ポリオレフィンとは2種類を選択。本発表ではHDPEを紹介
- ・コンパウンディングについて紹介
- ・物性評価(粘度・動的粘弾性)
- ・分散性評価(X線CTスキャン)
- ・結晶構造評価(偏光顕微鏡・X線回折)
- ・トピック(相容化剤との反応化CNFの例)

## 2. セルロースナノファイバー

原料: パルプ(NBKP)



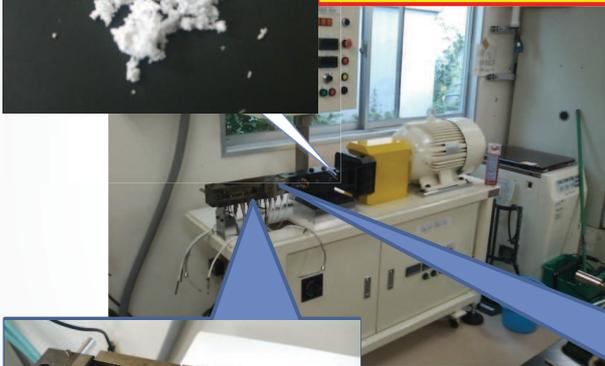
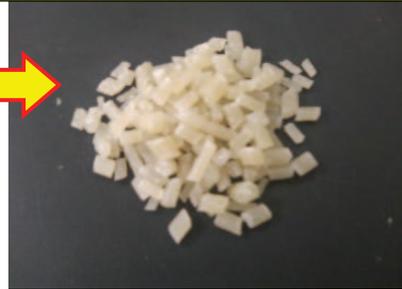
比表面積4倍  
生産効率3.3倍

### 3. コンパウンディング-循環型小型二軸混練機-

化学処理CNF+樹脂



コンパウンディングサンプル

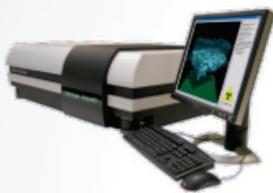


軸が回転して剪断&攪拌



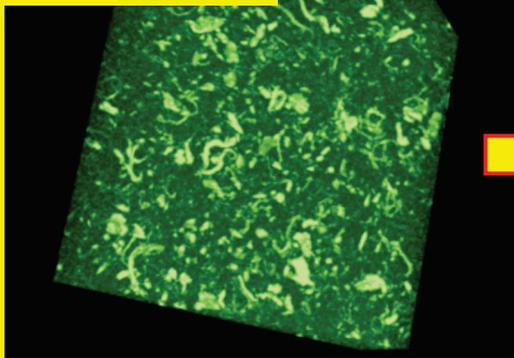
樹脂が循環

### 4. 分散性評価-X線CTスキャン-

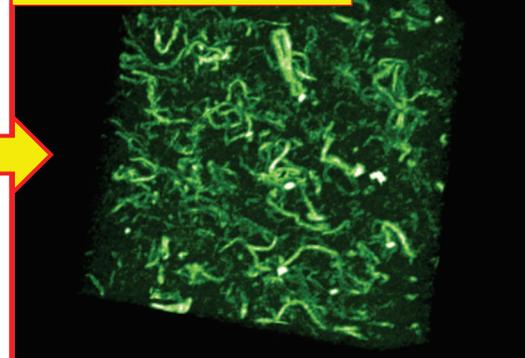


縦横500 $\mu$ m×厚み(射出方向)150 $\mu$ m

無処理CNF複合PE

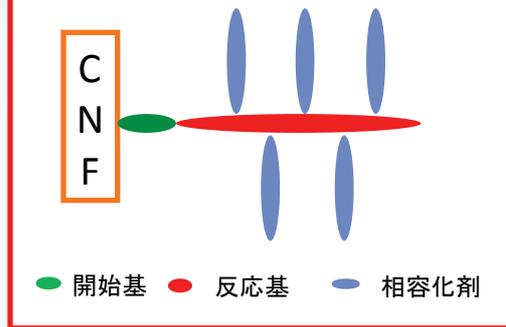


疎水化処理CNF複合PE

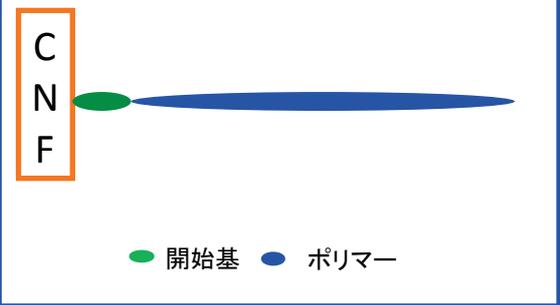


## 5. トピック-CNf化学変性手法-

### 手法1: 相容化剤との反応化



### 手法2: POとの絡み合い向上



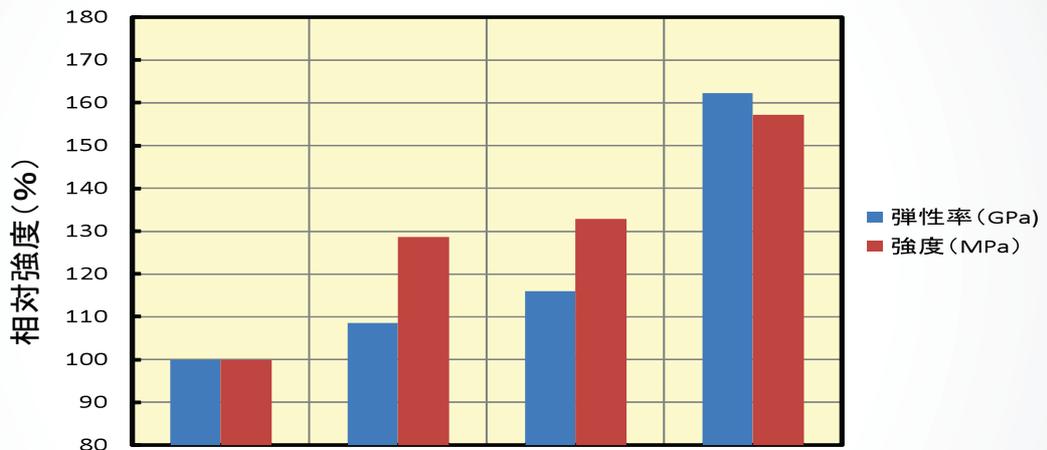
### 手法3: 分散剤による分散性向上



## 6. トピック-結果例-

CNFと相容化剤の化学結合に成功。

5%の変性CNf添加でPE樹脂の強度、弾性率が1.5倍に！



	HDPE	未変性CNf強化HDPE	未変性CNf+相容化剤強化HDPE	変性CNf+相容化剤強化HDPE
弾性率(%)	100	108	116	162
強度(%)	100	129	133	157

# セルロースナノファイバー強化 PP樹脂材料の微細発泡

京都市産業技術研究所  
○伊藤彰浩 仙波健 北川和男

## 比重低減の有用性

2011.03.10 NEDO GSC基盤技術開発成果発表

◇ 曲げ強度R (kPa)

$$R = 1.5F_R \times \frac{L}{bd^2} \times 10^6$$

$F_R$ : 最大の力 (kN)  
 $L$ : 支点間距離 (mm)  
 $b$ : 試験片の幅 (mm)  
 $d$ : 試験片の厚さ (mm)

材料の比重が半分になった場合に、曲げ強度が半分になっても、最大曲げ荷重は厚みの2乗に比例するため、重量で7割の材料を用いるだけで同一の耐曲げ荷重を得ることが出来る。  
(厚みは1.4倍になる)



比重の低減は製品の軽量化に有効



さらなる自動車の燃費向上, 化石資源の削減,  
すなわち環境負荷の低減につながる。

～実験手順～

- 1) 未発泡CNF/PPの作製
- 2) 金型batch発泡
- 3) 発泡体試験片の作製  
(寸法:80mm×10mm×4～6mm)

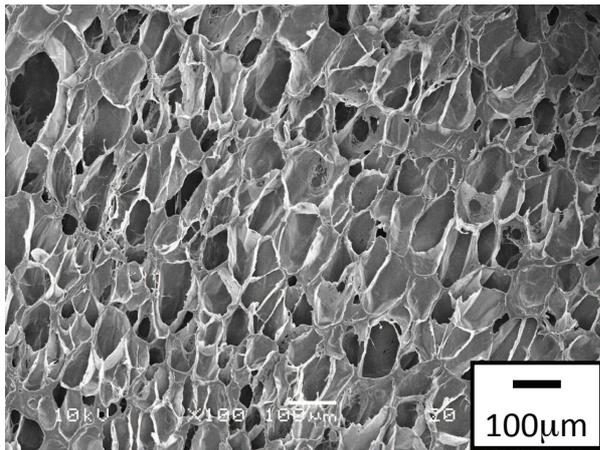
～パラメータ～

- ◇温度
- ◇繊維含有量、他

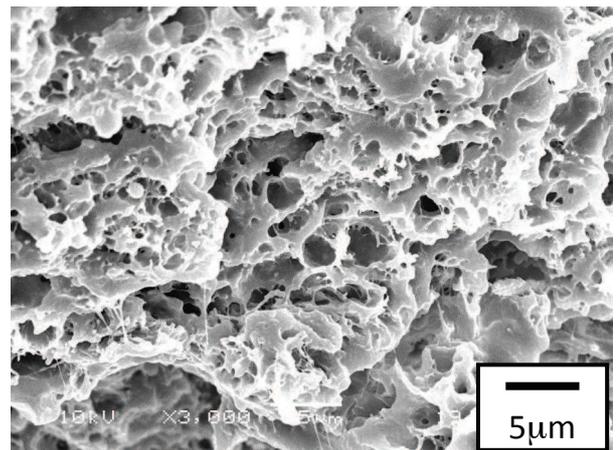
～評価～

- ・SEM(走査型電子顕微鏡)観察
- ・比重測定
- ・曲げ試験
- ・衝撃試験
- ・熱変形温度測定

結果 ①SEM画像



CNF(10%)/PP発泡体  
(比重0.16)



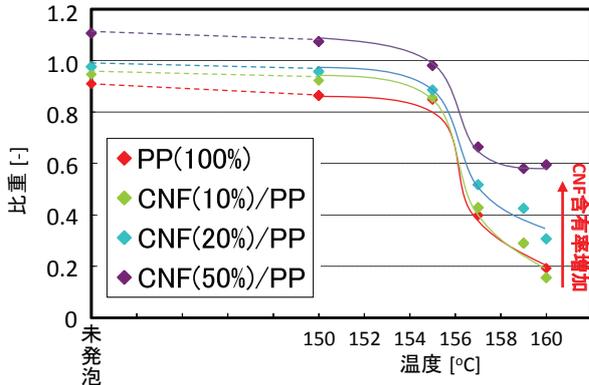
CNF(30%)/PP発泡体  
(比重0.88)

温度条件や繊維量により気泡径、発泡倍率は大きく変化

繊維を複合化したまま発泡が可能

## 結果 ②発泡密度 気泡径

### 比重

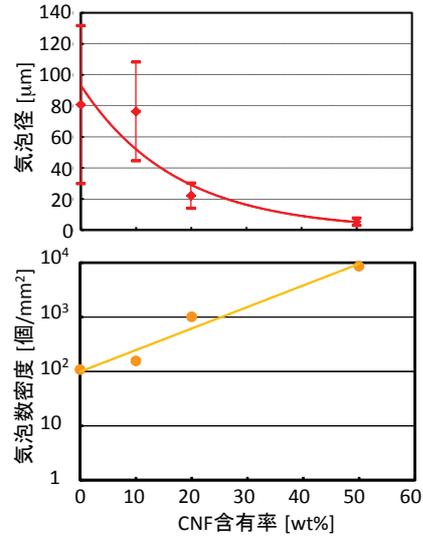


- ◇温度の上昇 → 発泡体の密度低下 (粘度の低下による気泡成長の促進が原因)。
- ◇CNF含有率の増加 → 密度低下率の減少 (気泡径は減少、気泡数密度は増加)。

温度: 上昇 → 発泡倍率: ↑  
 繊維量: 増加 → 発泡倍率: ↓

### 気泡性状

発泡温度: 160°C

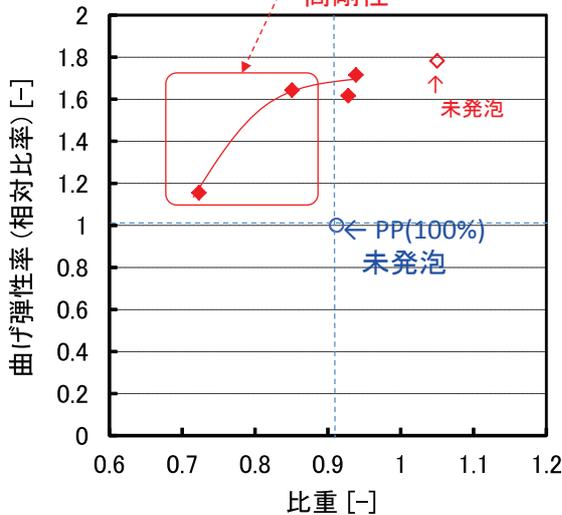


CNF含有率増加により 気泡の成長、合一の抑制  
 粘性の増加 → 気泡径減少、気泡数増加  
 微細発泡

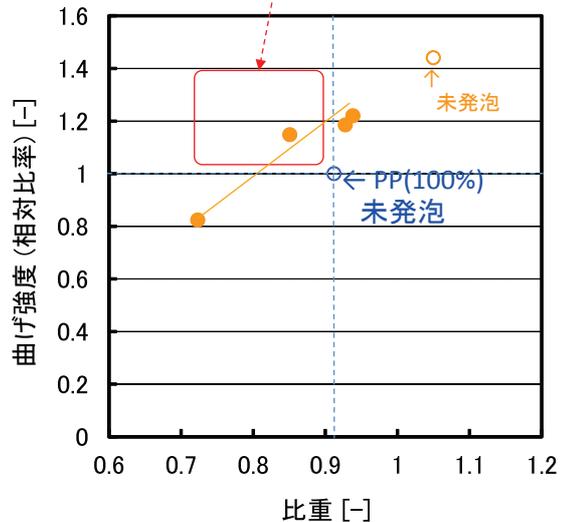
## 結果 ③曲げ試験結果

### CNF(30%)/PP発泡体

#### 曲げ弾性率



#### 曲げ強度

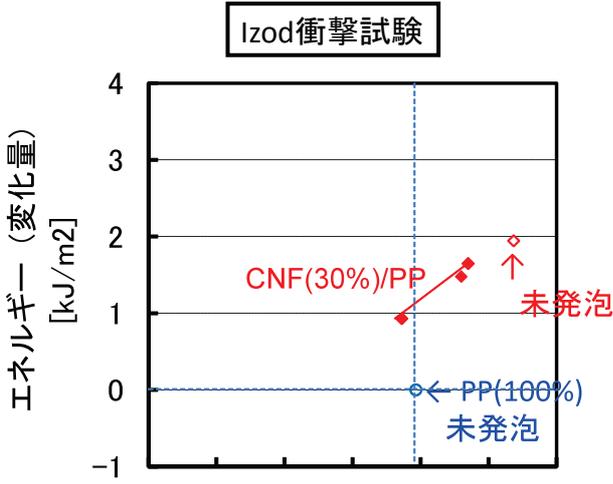


曲げ弾性率、曲げ強度  
 : 比重の減少とともに低下  
 ◇PPバーজন材よりも軽量、且つ高弾性、高強度な領域が存在

$$\text{曲げ弾性率(相対比率)} = \frac{\text{曲げ強度}}{\text{PP(100\%)未発泡の曲げ強度}}$$

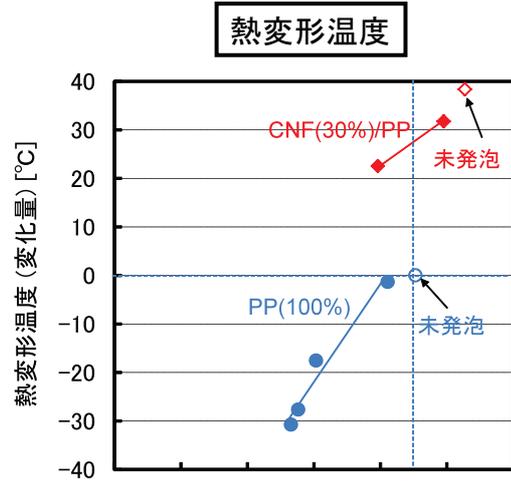
$$\text{曲げ強度(相対比率)} = \frac{\text{曲げ弾性率}}{\text{PP(100\%)未発泡の曲げ弾性率}}$$

結果 ④衝撃試験結果 ⑤熱変形温度



エネルギー(変化量)  
 = エネルギー - PP(100%)未発泡のエネルギー

耐衝撃性 : 比重の減少とともに低下するが、PPバージン材より軽量でも上回る。



熱変形温度(変化量)  
 = 熱変形温度 - PP(100%)未発泡の熱変形温度

繊維の存在により、同一比重において熱変形温度が約20°C上昇した。

軽量化による耐熱性の低下を繊維強化により補完

まとめ

CNFは樹脂の補強繊維として有用であるが、発泡成形においては、それに加え気泡径の制御効果も確認された。

CNFによる繊維強化、気泡の微細化によりPPバージン材より軽量で高弾性、高強度、高耐熱性の発泡体を作製出来ることを確認した。

# 変性CNF強化樹脂材料の開発

星光PMC株式会社 新規開発本部 ○佐藤 明弘(京都大学出向)  
京都大学 生存圏研究所 矢野浩之、中坪 文明、  
中谷丈史、奥村博昭、蕪崎 大輔

## 概要

- ・変性セルロースナノファイバー(CNF)を調製し各種分析を行った。
- ・得られた変性CNFは置換度(DS)が0.6以下ではセルロースI型結晶化度が50%以上と高い結晶化度を維持していた。変性CNFから得られたシートは高い疎水性(撥水性)を示した。
- ・この変性CNFと熱可塑性樹脂、又は熱硬化性樹脂からなる複合材料を作製した。  
変性CNFを10%配合したCNF強化ポリエチレン(HDPE)の引張り強度が44MPa、弾性率が2.1GPaと母材樹脂(HDPE)の2倍以上の値を示した。  
また、0~100°Cの範囲で測定した線熱膨張係数(CTE)も母材樹脂単独と比較し大幅に改善した。
- ・熱硬化性樹脂である不飽和ポリエステル樹脂(UP)でも変性CNF強化により強度物性が向上することを確認した。

## 1. 緒言

セルロースナノファイバー(CNF)は木材や草本等のバイオマスより得られる再生可能資源であり軽量、高強度、低熱膨張等の優れた特性を持つことから、近年、このCNFを用いた多くの材料開発が進められている。通常、CNFは親水性が高い為、疎水性の高い樹脂と均一に混合・複合化するのは簡単ではない。そこで、本開発では変性CNFを調製すると共に変性CNFで強化した熱可塑性樹脂、及び熱硬化性樹脂材料の検討を行った。

## 2. 変性CNFの調製

パルプを機械的処理にて解繊しCNFを得た後、変性剤にて疎水変性し、変性CNFを得た。  
(疎水変性の後に機械的処理も可)  
反応系の工夫により高効率で変性CNFを得られた。

疎水部の種類、置換度(DS)、CNFの解繊度等を調整することで性状の異なる変性CNFを得ることが出来た。

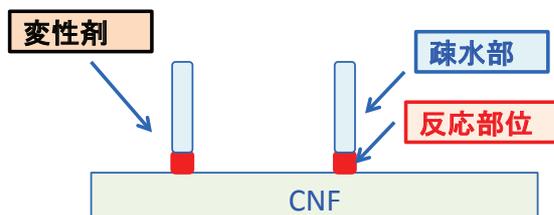


図1 CNFの疎水変性(イメージ図)

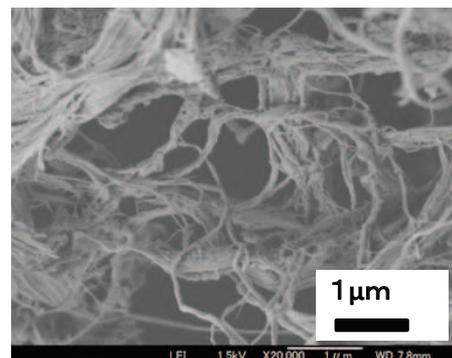


図2 変性CNFのFE-SEM写真(20,000倍、一例)

### 3. 変性CNFの結晶化度と疎水性

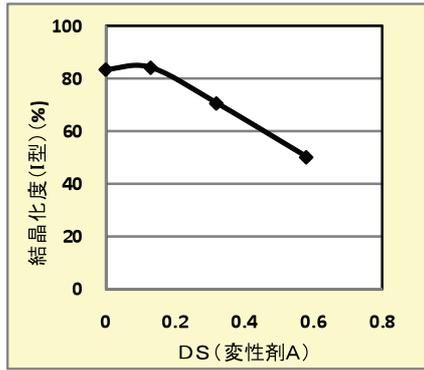


図3 変性CNFの結晶化度(セルロース型)

水30mgを滴下10秒後

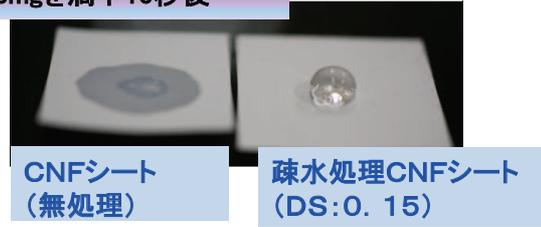


図4 変性CNFシートの疎水性(変性剤A)

得られた変性CNFは置換度が0.6以下の場合、結晶化度(セルロース型)が50%以上であった。また、CNFシートは高い疎水性(撥水)を示した。

### 4. 変性CNFとHDPEとの複合化

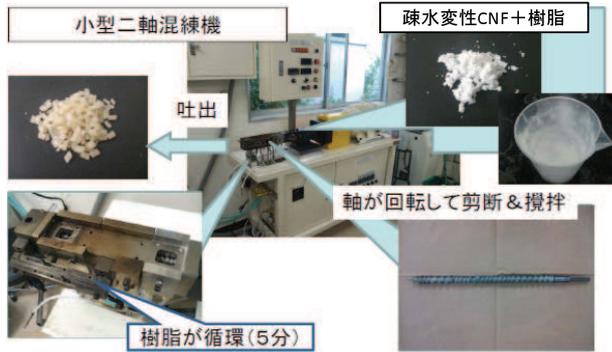


図5 変性CNF強化HDPEの調製

熱可塑性樹脂の一例としてHDPEと変性CNFの複合化を行った。(二軸混練機を使用)

### 5. 変性CNF強化HDPEの動的粘弾性

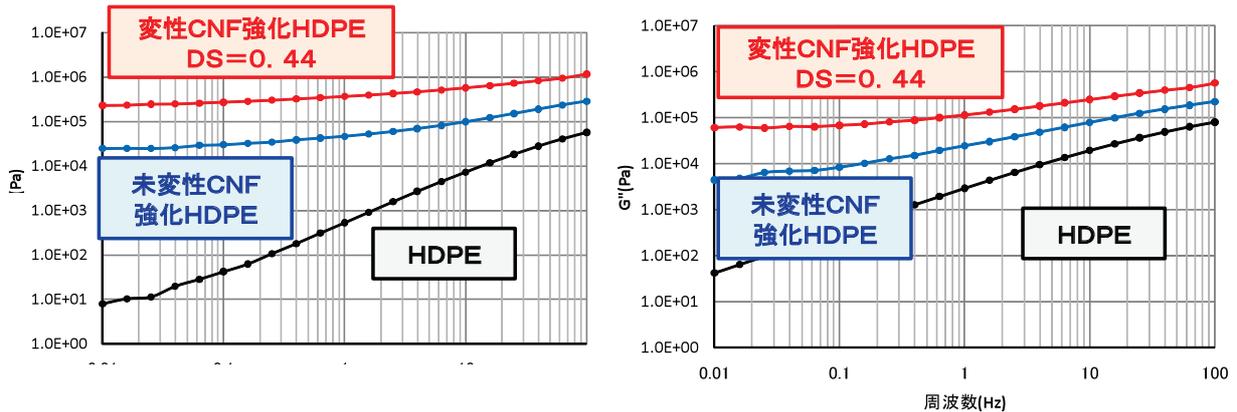


図6 変性CNF強化HDPEの動的粘弾性測定結果 (CNF含有量10%、変性剤A使用。測定温度: 140°C)

変性CNF強化HDPE中のCNFの分布をX線マイクロCTを用いて測定したところ、未変性CNFを用いた場合と比較し樹脂中でのCNFの分散状態が改善されていた。

また、得られた試験片の動的粘弾性測定を行ったところ、HDPE、及び未変性CNF強化樹脂と比較し変性CNF強化HDPEの貯蔵弾性率、損失弾性率は共に向上していた。

## 6. 変性CNF強化HDPEの引張り試験

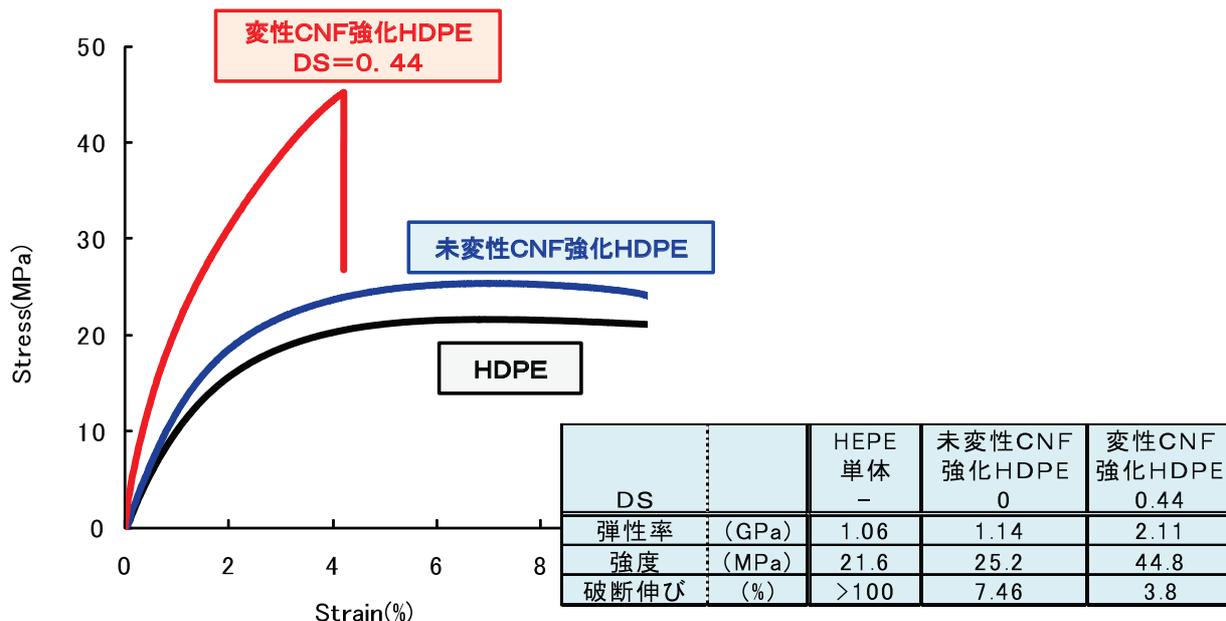


図7 変性CNF強化HDPEの引張り試験(CNF含有量10%、変性剤A使用)

変性CNF強化HDPEの各種強度測定(引張り試験、曲げ試験等)を行った。  
 疎水変性CNF強化樹脂の引張り強度、弾性率は母材樹脂(HDPE)の約2倍となった。  
 (CNF配合量: 10wt%)  
 曲げ試験でも同様の結果が得られた。(データ割愛)

## 7. 変性CNF強化HDPEの荷重たわみ温度

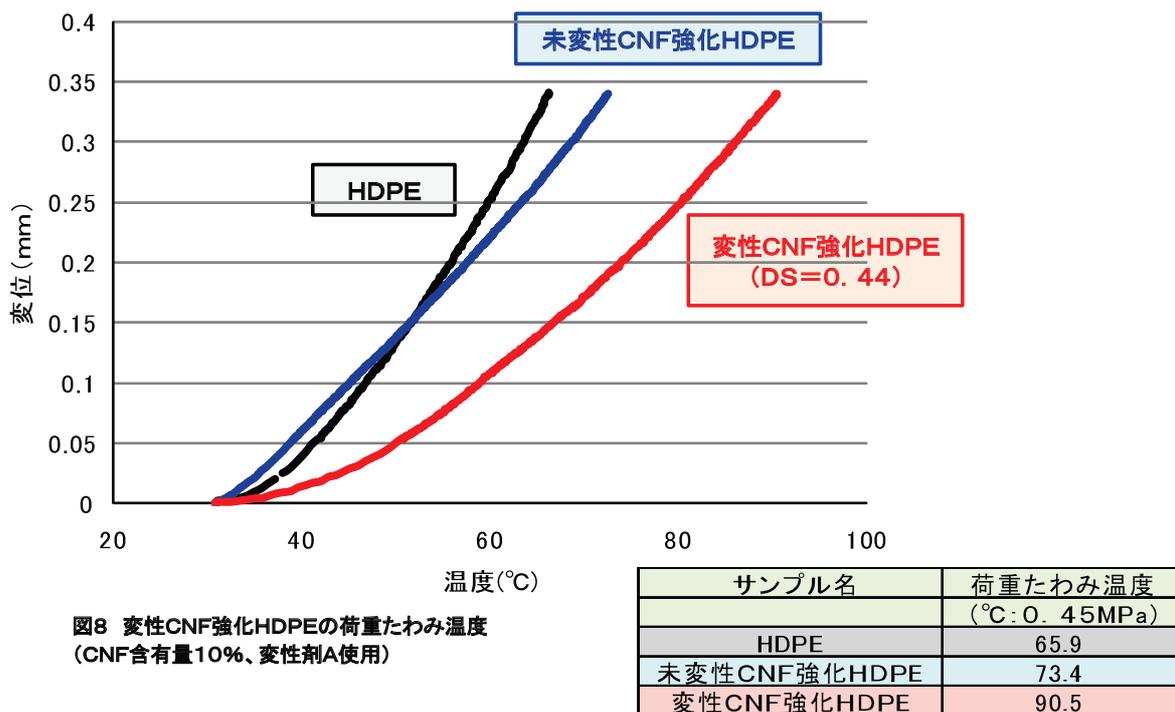


図8 変性CNF強化HDPEの荷重たわみ温度 (CNF含有量10%、変性剤A使用)

変性CNF強化HDPEの荷重たわみ温度(HDT)はHDPE、及び未変性CNF強化HDPEよりも向上した。

## 8. 変性CNF強化不飽和ポリエステル樹脂(UP)の調製

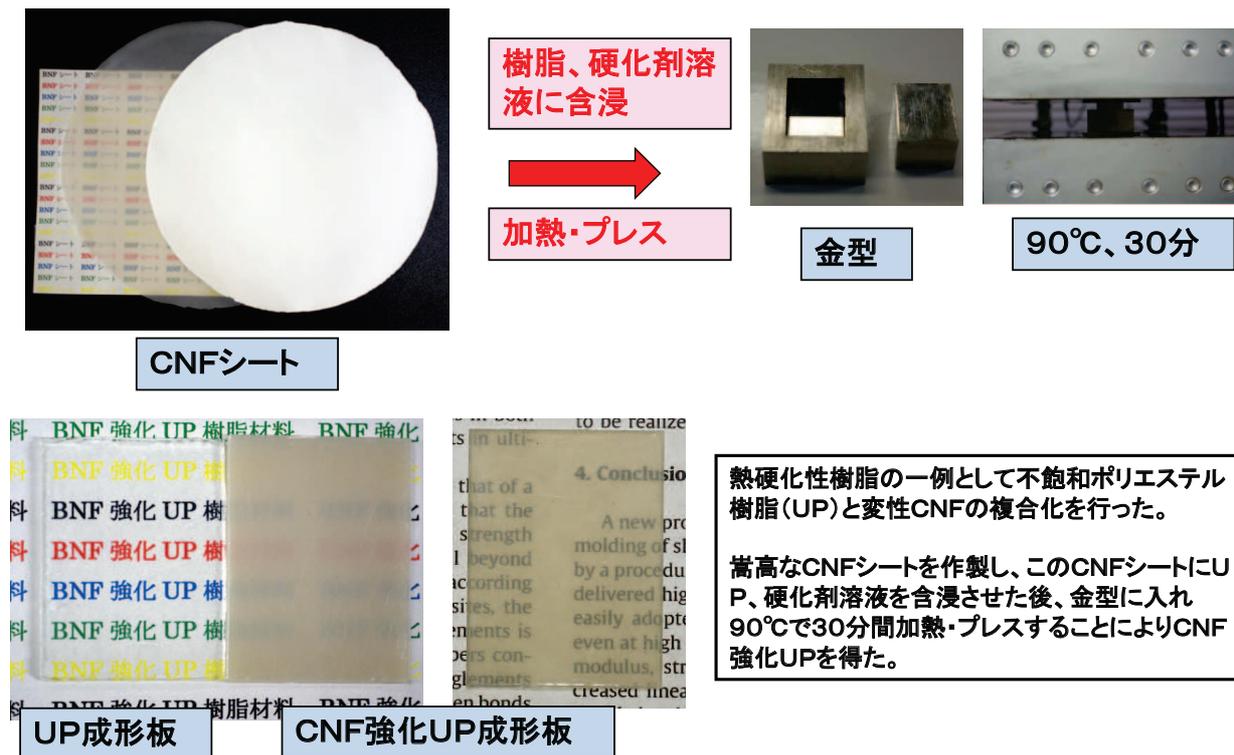


図9 変性CNF強化UPの調製

## 9. 変性CNF強化不飽和ポリエステル樹脂(UP)の物性

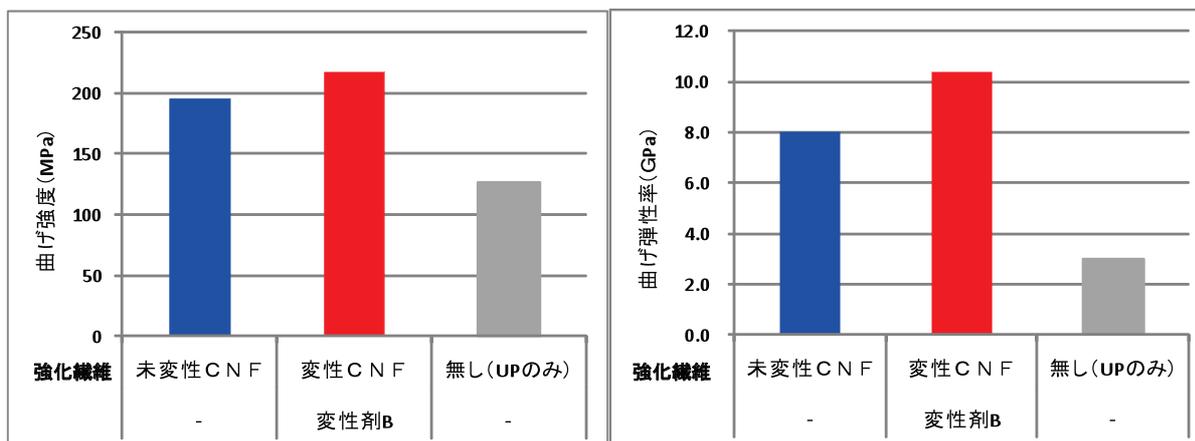


図10 変性CNF強化UPの曲げ試験(CNF含有量:約50%)

変性CNFによりUP単独と比較し強度、弾性率が向上した。

## 10. まとめ

変性CNF強化ポリエチレン(HDPE)、及び変性CNF強化不飽和ポリエステル樹脂(UP)を作製した。

得られた変性CNF強化HDPEはHDPE単独、及び未変性CNF強化樹脂と比較し、力学特性(引張り強度、弾性率、曲げ強度、弾性率等)、熱変形温度強度が向上し、線熱膨張係数が低下した。

また、変性CNF強化UPもUP単独、及び未変性CNF強化UPと比較し、力学特性(曲げ強度、弾性率等)が向上した。

「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」

## ナイロン樹脂・ABS樹脂との複合化

京都市産業技術研究所  
○仙波 健, 伊藤彰浩, 北川和男

### CNF/熱可塑性樹脂の複合化手法

・二軸混練押出



固相せん断押出

特徴

高せん断負荷でありながら  
低熱劣化を実現を目指した

・CNF/PA12  
セルロース  
高充填コンポジット

・CNF/PA11  
オールバイオ  
コンポジット

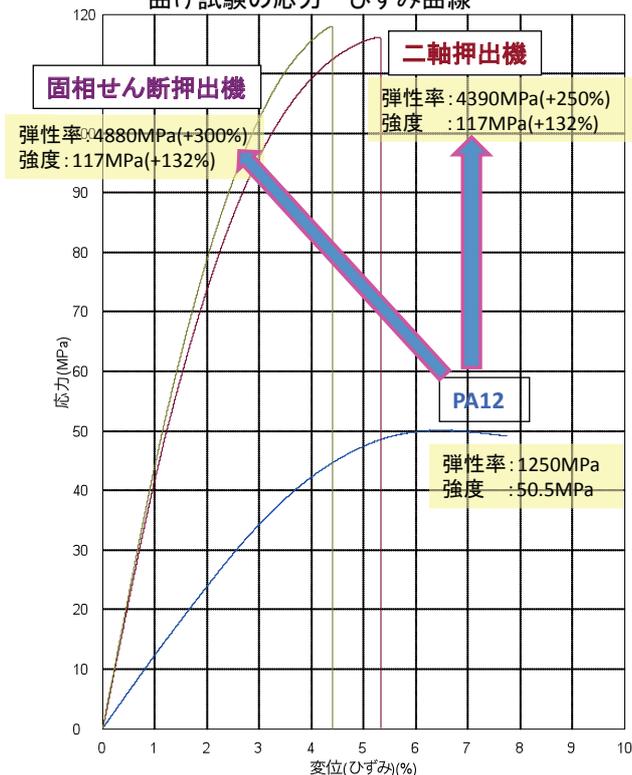
・CNF/ABS  
汎用樹脂  
コンポジット

CNFとポリマーの複合により, 汎用ポリマーなどによる  
GFおよびエンジニアリングプラスチック未使用の耐熱変形素材,  
高機能・高性能グリーン自動車部材の創製

# 固相せん断押出によるPA12/パルプ材料（セルロース高充填材料）

PA12/表面処理パルプ=70/30

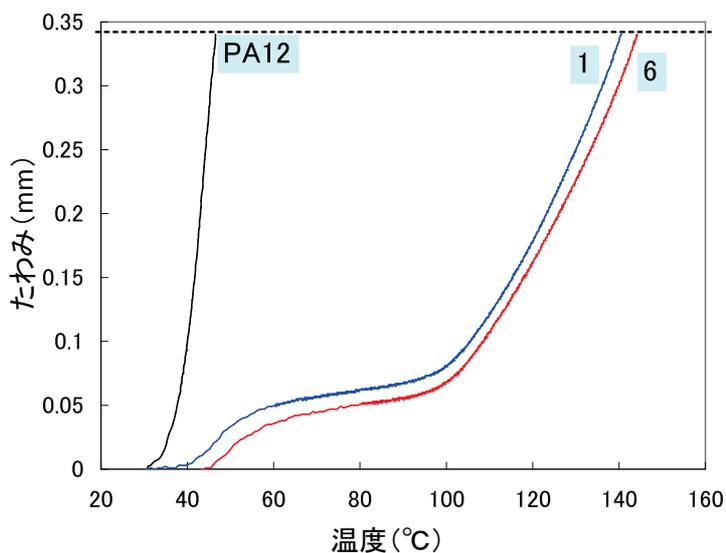
曲げ試験の応力-ひずみ曲線



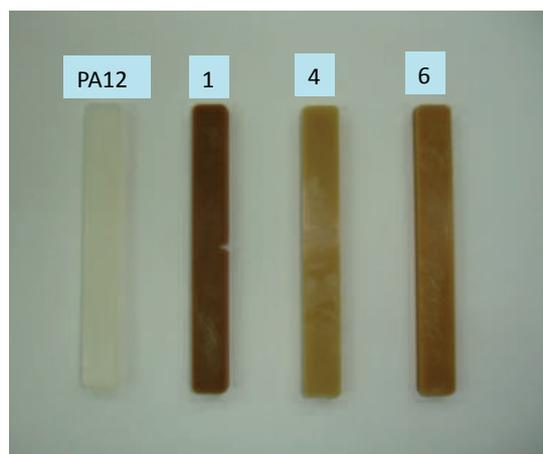
固相せん断押出により劣化抑制  
→着色低減

CNF高充填複合体の特徴である  
弾性率, 強度が向上

・HDT試験 (1.8MPa)



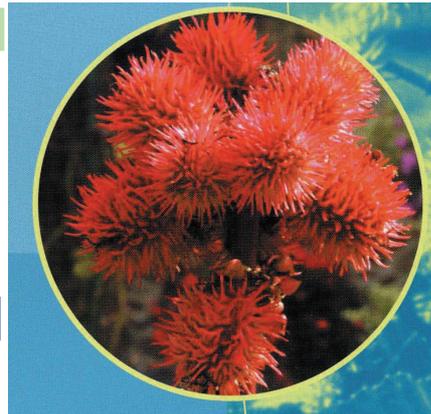
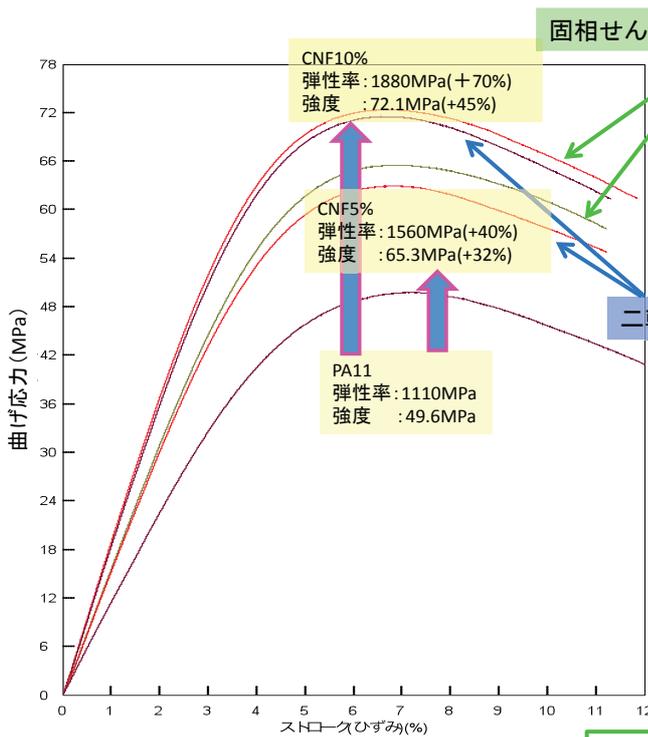
・射出成形体外観



No.	混練方法	材料組成	曲げ特性		
			弾性率(GPa)	強度(MPa)	HDT(°C)
		PA12	1250	50.5	46.4
1	二軸押出	PA12/表面処理パルプ(30wt%)/添加剤	4390	117	133
4	固相せん断押出		4620	117	140
6		PA12/未処理パルプ(30wt%)/添加剤	4880	117	144

固相せん断押出による高HDT, 低着色

# 固相せん断押出によるPA11/CNF(解繊済み): オールバイオコンポジット

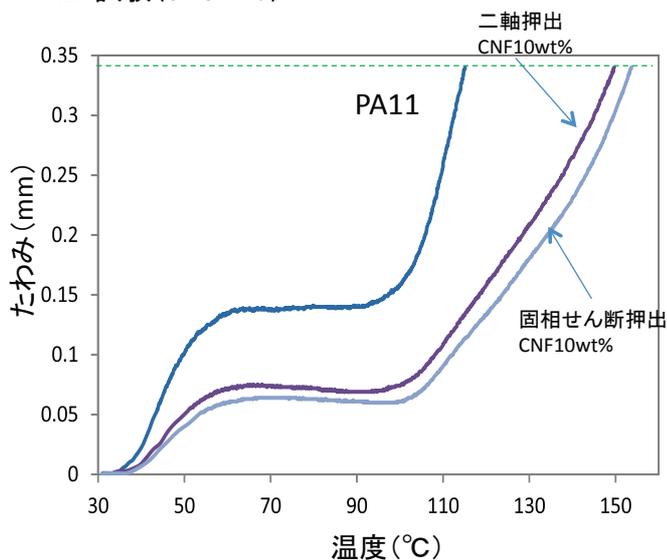


ひまし油を原料とした植物由来材料  
非可食植物油

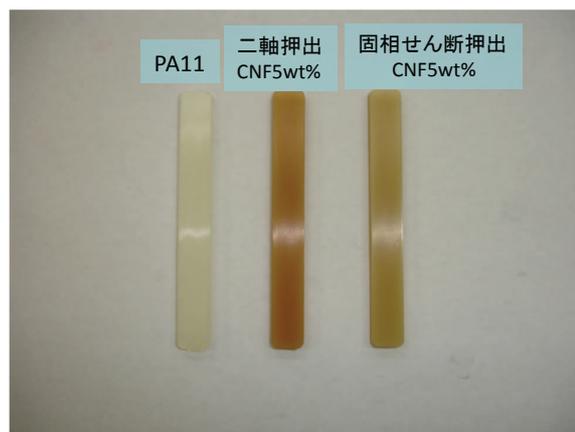
		Izod衝撃強度 (kJ/m <sup>2</sup> )	
		2.75J-N	5.5J-R
CNF10%	二軸押出	1.75	18.1
	固相せん断押出	2.14	25.0
CNF 5%	二軸押出	1.75	13.4
	固相せん断押出	2.09	41.6

- ・CNFとの複合化により曲げ特性が向上
- ・固相せん断押出により曲げ特性, 耐衝撃性向上

## ・HDT試験(0.45MPa)



## ・射出成形体外観

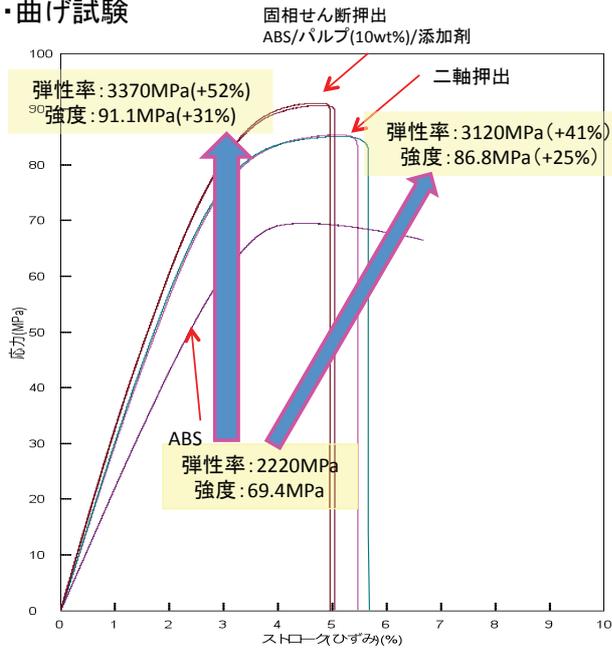


No.	混練方法	材料組成	曲げ特性		
			弾性率(GPa)	強度(MPa)	HDT(°C)
		PA11	1110	49.6	115
1	二軸押出	PA11/表面处理パルプ(10wt%)/添加剤	1860	71.3	150
4	固相せん断押出		1880	72.1	154

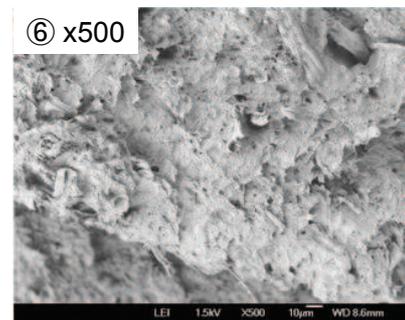
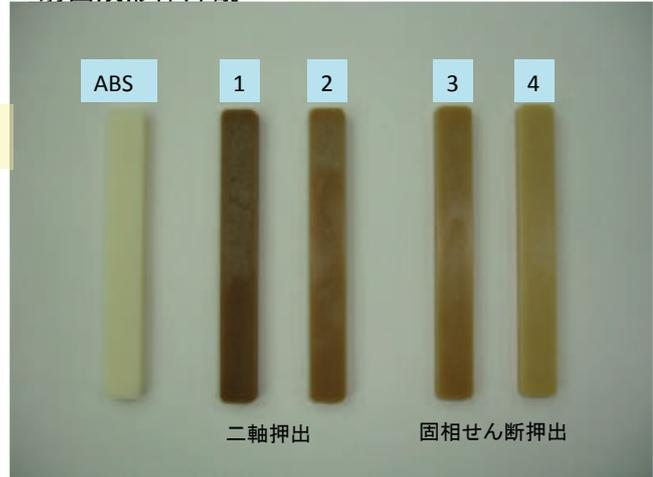
固相せん断押出による高HDT, 低着色

# 固相せん断押出によるABS/パルプ材料（汎用樹脂コンポジット）

## ・曲げ試験



## ・射出成形体外観



- ・固相せん断押出の方が高力学的特性
  - ・固相せん断押出の方が外観良
- さらなる分散性の向上が必要

## まとめ

固相せん断押出によりCNF/ポリマーの混練を実施し、セルロース劣化による着色を抑え、二軸混練押出法を超える力学的特性を得ることに成功した。

・CNF/PA12  
セルロース  
高充填コンポジット

パルプ30wt%添加  
・曲げ弾性率 300%向上  
・曲げ強度 132%向上  
・HDT 213%向上

・CNF/PA11  
オールバイオ  
コンポジット

解繊セルロース10wt%添加  
・曲げ弾性率 68%向上  
・曲げ強度 45%向上  
・HDT 38%向上

・CNF/ABS  
汎用樹脂  
コンポジット

パルプ10wt%添加  
・曲げ弾性率 52%向上  
・曲げ強度 31%向上

CNFとポリマーの複合により、汎用ポリマーなどのGFおよびエンジニアリングプラスチック未使用の耐熱変形素材、高機能・高性能グリーン自動車部材の創製に向け、検討を進める