

セルロースナノファイバー

-「ゼロエミッション・マテリアルへの戦略
バイオ化・軽量化・リサイクル」-



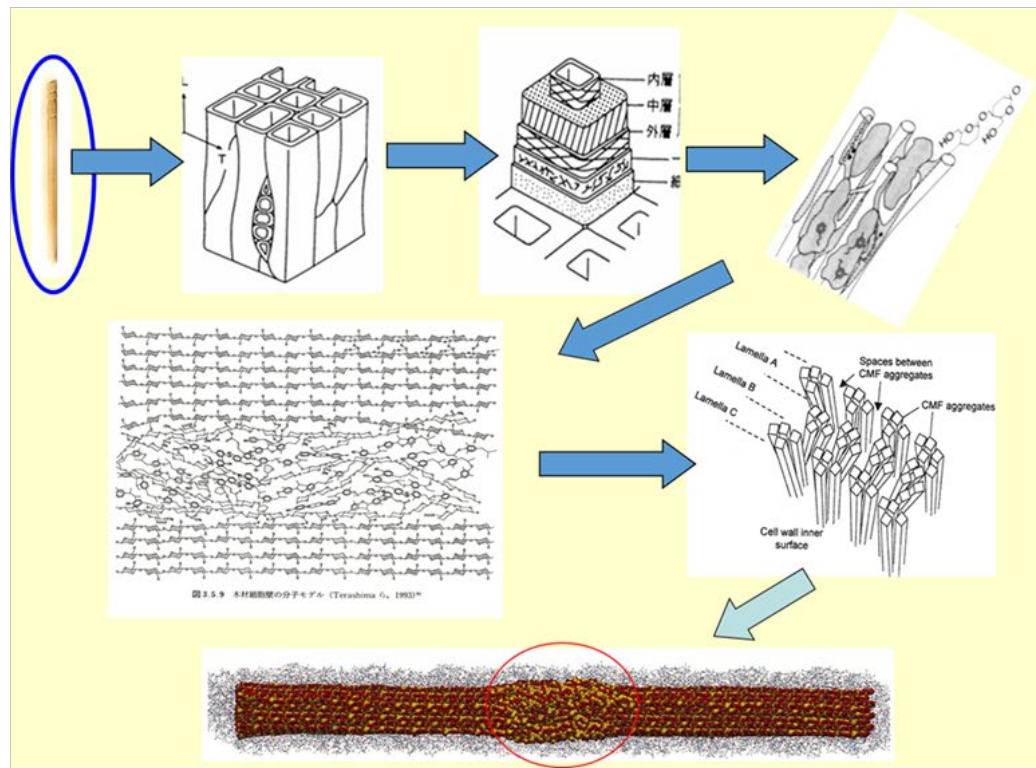
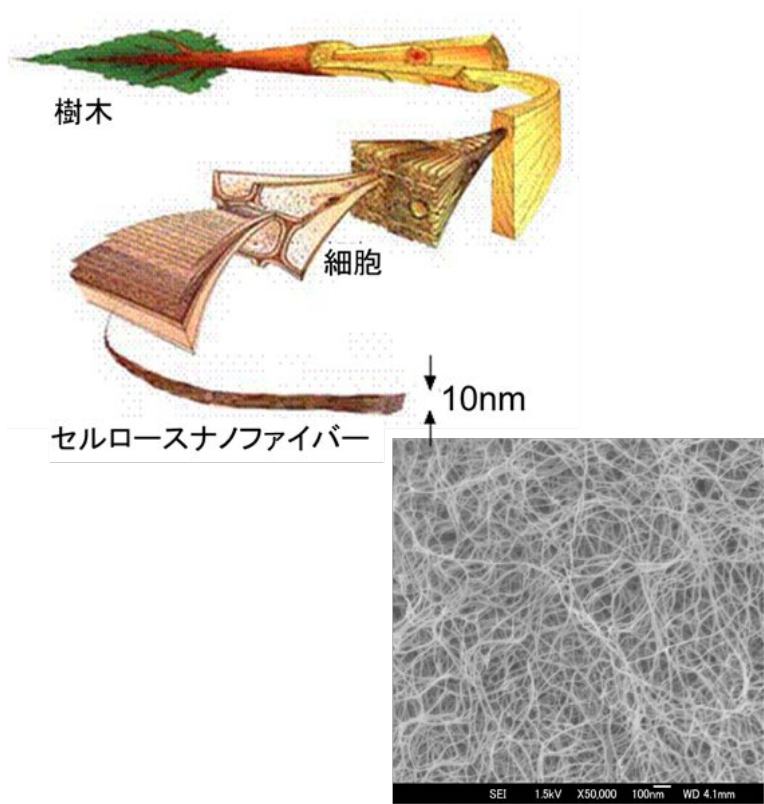
20世紀型石油化学産業から 21世紀型バイオマス産業への転換

- ・SDGs・パリ協定:石油・石炭は座礁資産に
- ・マイクロプラスチックによる海洋汚染
- ・温室効果ガス2050ゼロエミッション



大気中の二酸化炭素を吸収固定して生産される植物バイオマスをベースとする産業構造への大きな転換期に来ています。自動車産業においても温室効果ガス2050ゼロエミッションに向けて新たな環境負荷の少ない材料の開発が急務です。その一翼を担う先端素材としてセルロースナノファイバー、CNFに注目が集まっています。CNFは決して特殊な素材ではなく、植物細胞の基本物質で、その資源の半分を占めるなど、極めて身近な素材です。

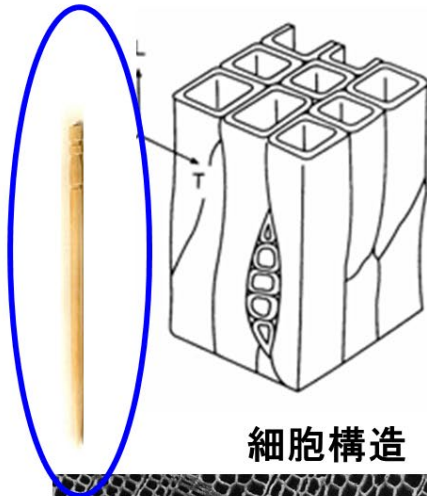
セルロースナノファイバー



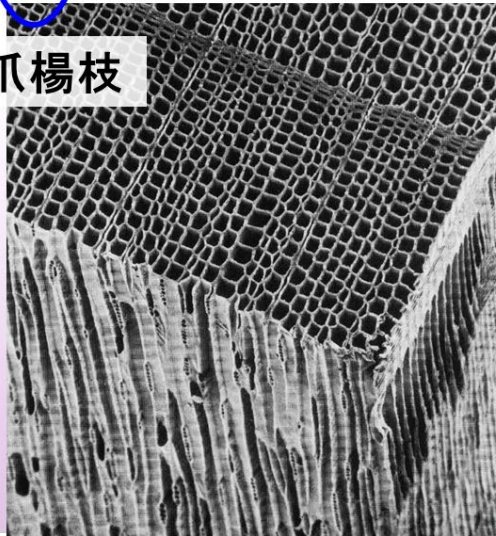
セルロースナノファイバー(CNF)は、セルロース分子鎖が伸びきり鎖の状態を形成している幅4-20nmのナノ繊維です。学術的にはセルロースマイクロフィブリルあるいはセルロースマイクロフィブリル束と呼ばれ、鋼鉄の1/5の軽さで、その7-8倍の強度を有しています。熱膨張係数はガラスの1/50。これは石英ガラスに匹敵します。

木材は、その半分がCNFです。鉄筋コンクリートに例えると木材や竹の細胞ではCNFが鉄筋となりリグニンがコンクリートの役割を果たしています。

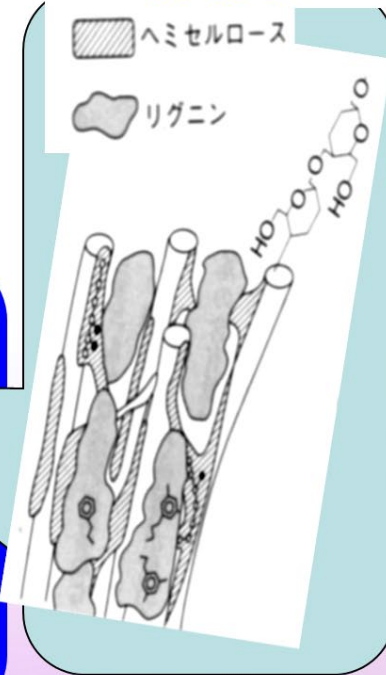
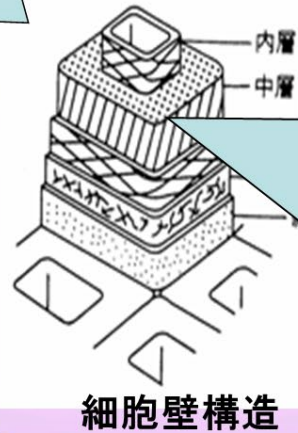
木材の構造



爪楊枝

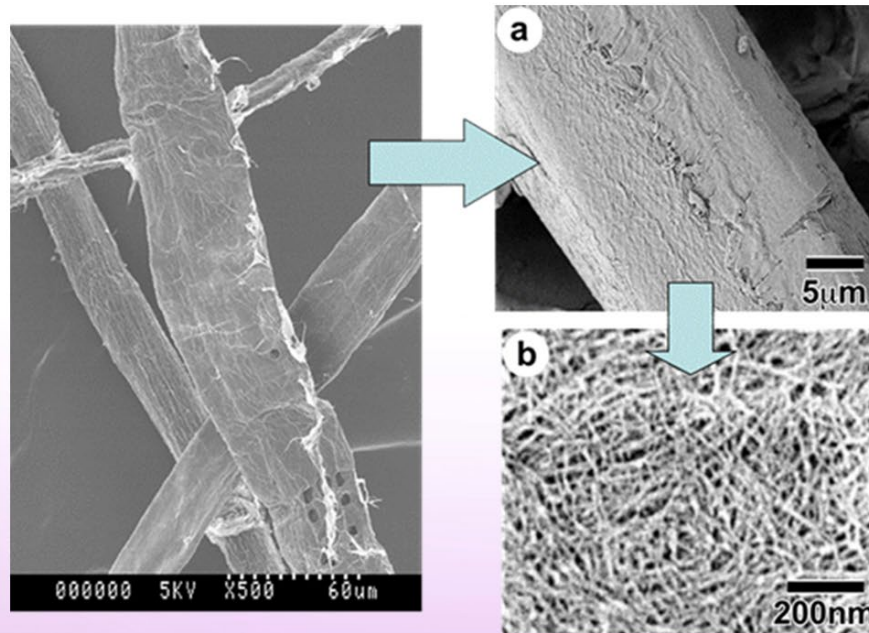


10-50 μ m



セルロースナノファイバー(CNF)は、セルロース分子鎖が伸びきり鎖の状態では結晶を形成している幅4-20nmのナノ繊維です。鋼鉄の1/5の軽さで、その7-8倍の強度を有しています。熱膨張係数はガラスの1/50。これは石英ガラスに匹敵します。木材は、その半分がCNFです。鉄筋コンクリートに例えると木材や竹の細胞ではCNFが鉄筋となりリグニンがコンクリートの役割を果たしています。

木材繊維（パルプ）の観察



巾15nmの均一ナノファイバー！

将棋の駒くらいの大きさの木材チップを、アルカリの液で満たされた釜の中で、高圧でぐつぐつと煮ます。そうしますと、木材の繊維を接着しているリグニン成分が溶け出して、木材は繊維状にバラバラになります。その繊維が、パルプ、と呼ばれる紙の原料です。パルプを拡大すると繊維状の物質で出来ていることがわかります。これがセルロースナノファイバーです。

パルプのナノファイバー化

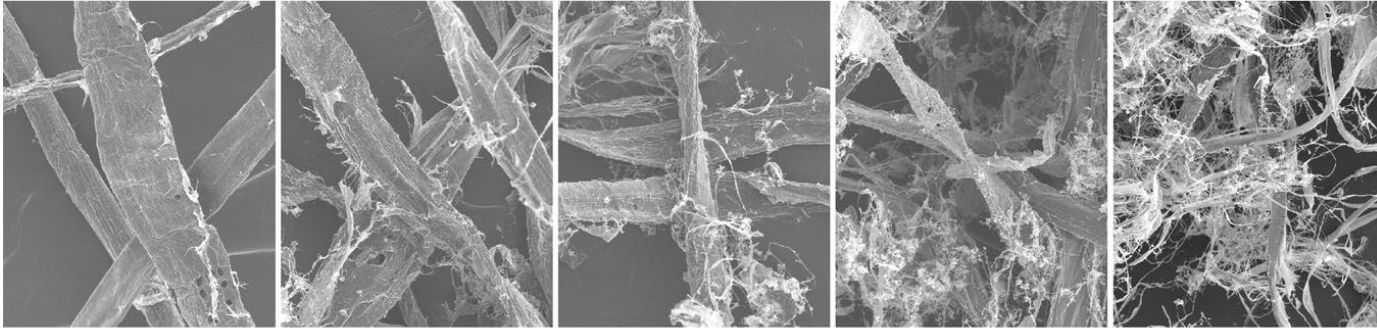
針葉樹
乾燥クラフトパルプ

リファイナー-
2回

4回

X500倍で観察
8回

16回



高圧ホモジナイザー

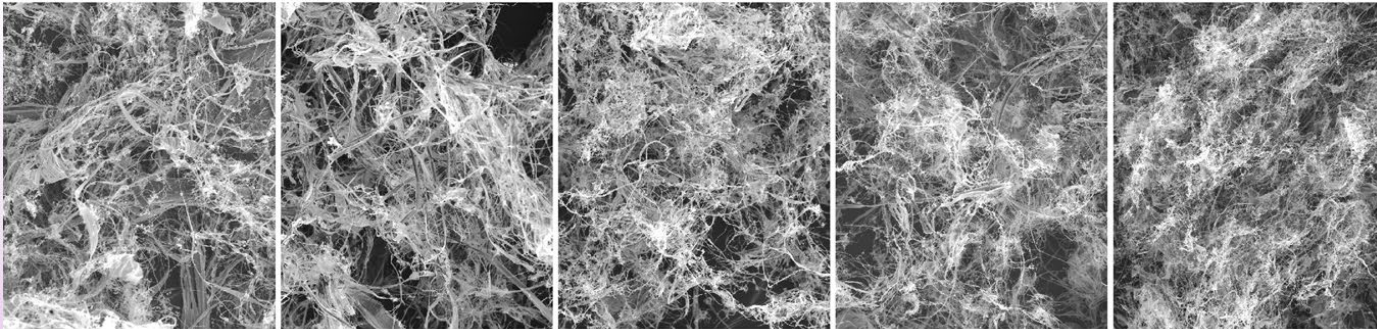
30回

2回

6回

14回

30回



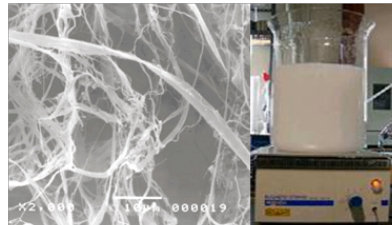
Ref. Nakagaito, A.N.; Yano, H. *Appl. Phys. A* 2004

外側から少しずつほぐれ、最終的に均質なナノファイバーが得られる。

セルロースナノファイバーの集合体であるパルプが、機械的な処理により解れていく様子
を示しています。

高強度セルロースナノファイバー材料 2001

1960 — 2001 — 2003 — 2005 — 2012 — NOW



CNFを水中に分散



減圧濾過・シート化

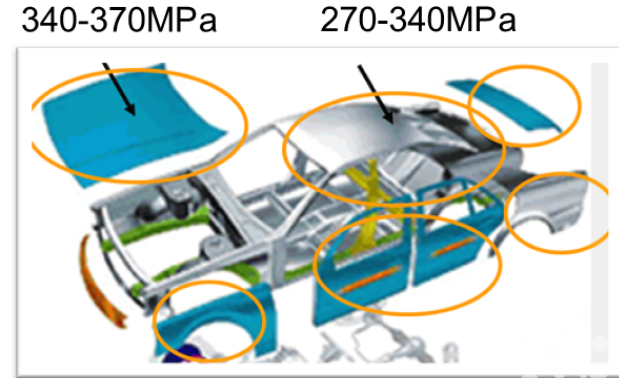
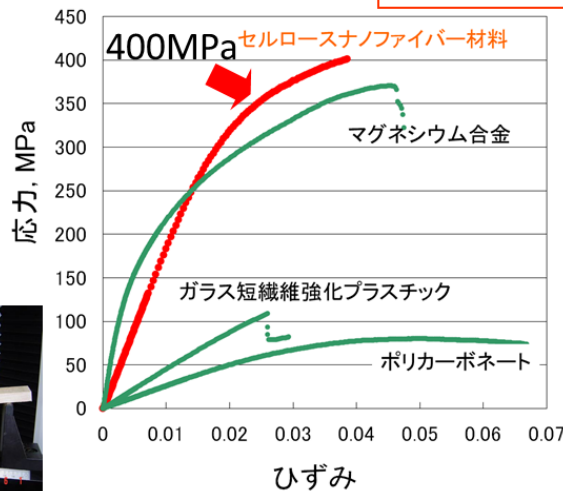


フェノール樹脂注入



プレス成形

軽くて、鋼鉄並み強度!!



新日鉄資料より

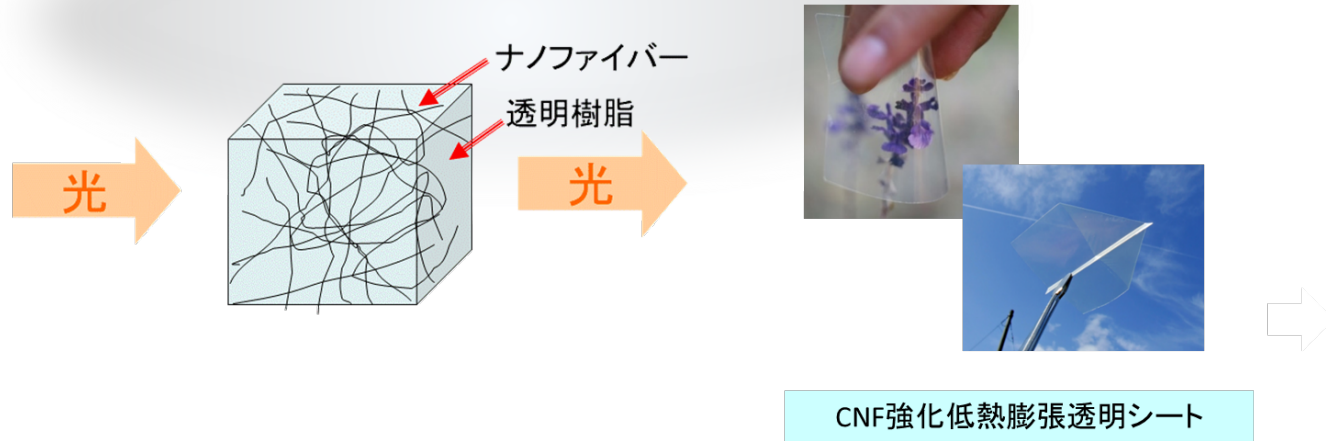
http://www.nsc.co.jp/tech/challenge/transport/car_01.html

セルロースナノファイバーを水中に分散させ、それをろ過してシートにし、そこに樹脂を染み込ませて固めると、植物から鋼鉄並みの強度の材料を作ることができます。プリプレグシートの積層による成形体の製造です。密度は鋼鉄の1/5です。

透明材料: 均一ナノ繊維の可視光透明性を利用



可視光波長に対し十分に小さいコンポーネントは散乱を生じない。透明な複合材料になる。



鋼鉄の様に強くて、ガラスの様に熱膨張が小さく、プラスチックの様にフレキシブルな透明材料

京都大学有機エレクトロニクスデバイスPJでの開発

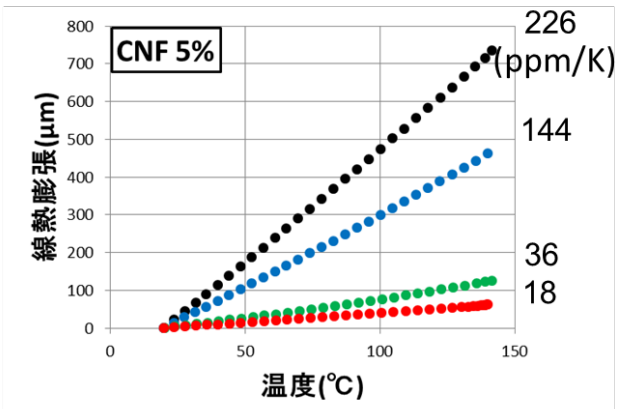
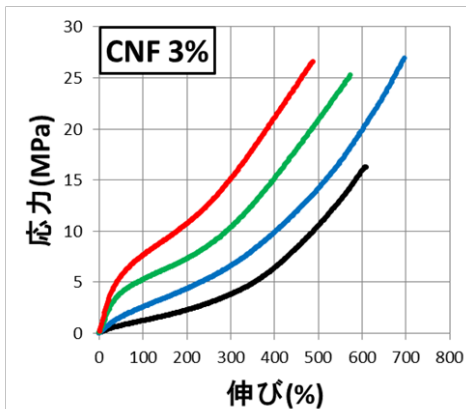
私たちが見ている光は400-800nmの波長を持つ電磁波です。その波長に対して、セルロースナノファイバーの様に十分に細い繊維は、光の散乱を生じません。そのため、透明な樹脂にセルロースナノファイバーを50%、60%混ぜても樹脂の透明性が保たれます。セルロースナノファイバーを補強繊維として用いることで、鋼鉄の様に強くて、ガラスの様に熱膨張が小さく、プラスチックの様にフレキシブルな透明材料が作れます。

セルロースナノファイバー強化ゴム 2006, 2011



3%のCNF添加で弾性率が8倍に増大

線熱膨張が大きく低下



●天然ゴム ●未修飾 ●ステアロイル化 ●オレオイル化
(加藤、中坪、矢野: 2011)

タイヤの軽量化



低熱膨張性



Someya, T. (2004-)

現在のタイヤにはカーボンブラックが3割程含まれており、タイヤが削れるに伴ってそれらは微粒子となって環境中に出て行きます。セルロースナノファイバーの表面を化学変性し、ゴムとの相互作用を向上させると、少量のCNF添加で大きな補強性が得られます。例えばセルロースナノファイバーを3%添加するだけで、ゴムは8倍、変形しにくく(強く)なります。また、ゴムの熱膨張を鋼鉄相当にまで大きく低下できます。

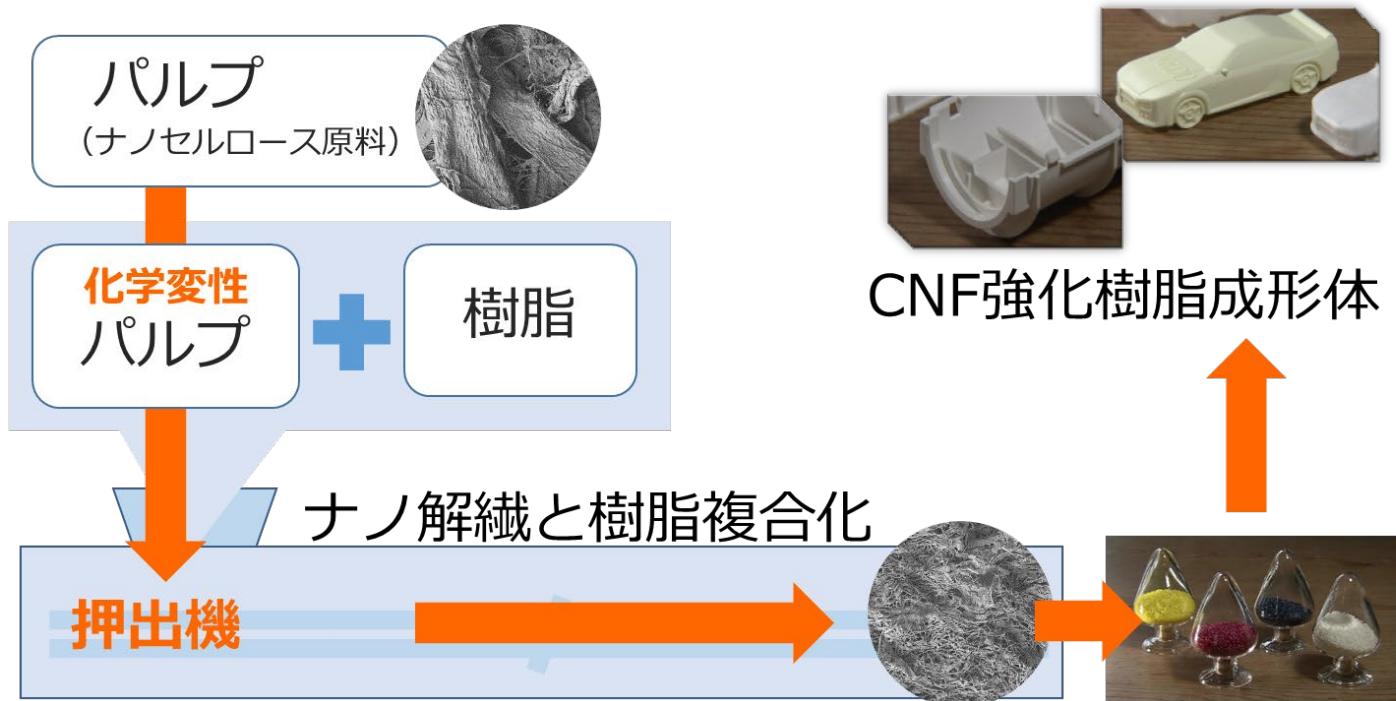


『パルプ直接混練法』“京都プロセス”



繊維のナノ化と高融点樹脂への均一分散を同時に達成。

➡ 製造コストの大幅削減！



自動車部材において一番期待されるのは、射出成型やブロー成型できるCNF複合熱可塑性樹脂です。私たちは、京都市産業技術研究所と共同で、乾燥パルプのナノ化と高融点樹脂への均一分散を同時に達成する、パルプ直接混練法、京都プロセスを開発しました。化学変性したパルプを二軸押出機により溶融した樹脂と練ると、押出機の中でパルプはナノ解繊して樹脂中に均一分散し、樹脂を補強します。

京都プロセスによる様々な樹脂補強

アセチル化処理

10wt% CNF

樹脂, 溶融温度	樹脂 E, GPa	CNF/樹脂 E, GPa	樹脂 曲げ強度, MPa	CNF/樹脂 曲げ強度, MPa
PA6, 225°C	2.22	5.34	91	157
POM, 166°C	2.29	5.35	78	131
PLA, 170°C	3.41	6.40	108	119
ABS (200°C)	1.93	3.78	63	88
PA12, 175°C	1.24	3.15	52	89
PBT, 222°C	2.27	4.38	80	113
HDPE, 129°C	1.10	2.39	24	43
PP, 165°C	1.97	2.80	58	67
PP, 組成検討後		4.73		95

京都プロセスで製造したCNF補強樹脂の性能を示しています。アセチル化処理したセルロースナノファイバーを10%ほど添加すると、ナイロン6の弾性率は約2.5倍に、強度は約2倍になります。ポリアセタールやABSについても同じような補強性です。PPはアセチル化処理したCNFだけではあまり補強性が得られませんが、相溶化剤やパルプの解繊を促進する添加剤を加えますと、弾性率や強度は2倍になります。

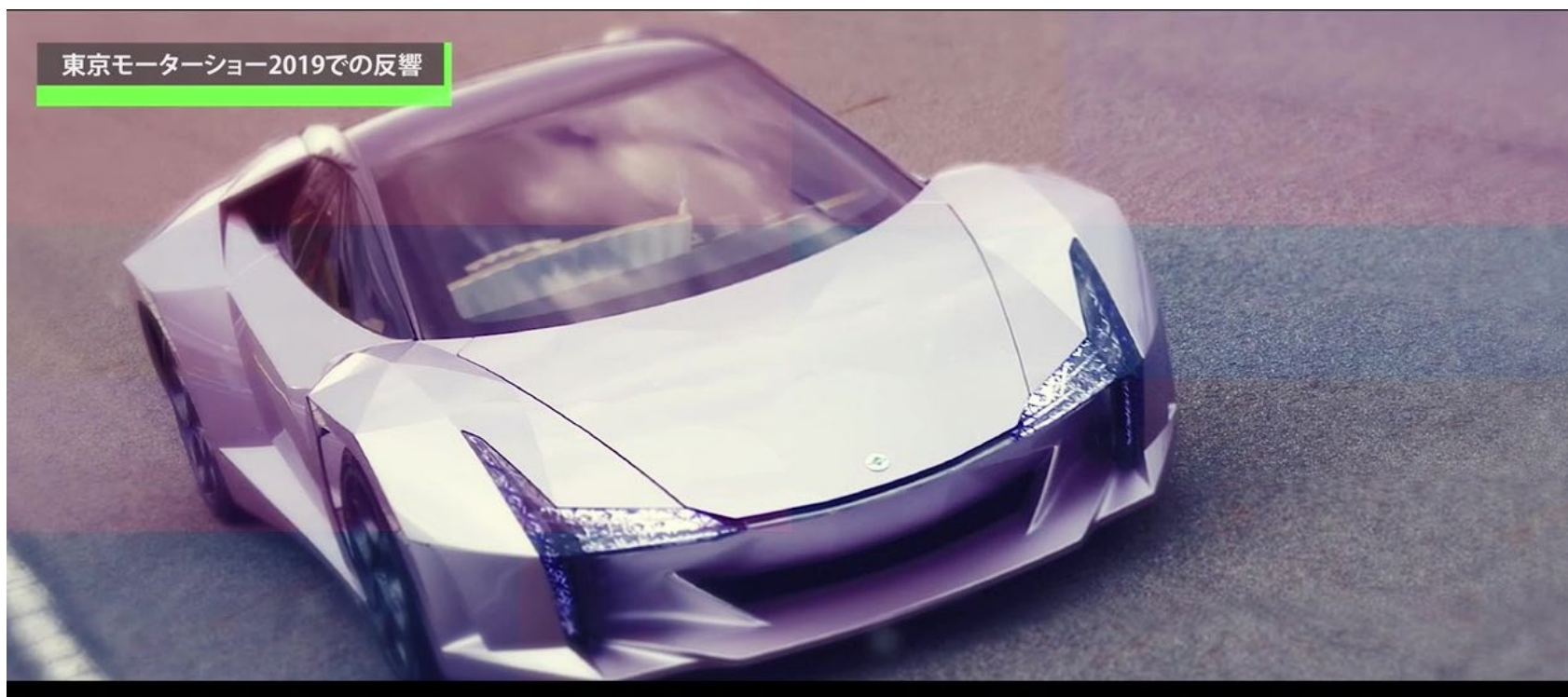
環境省HP

○日本語版

<https://www.youtube.com/watch?v=CzXfcB3X5hk>

○英語版

<https://www.youtube.com/watch?v=06H8wP9axjU>



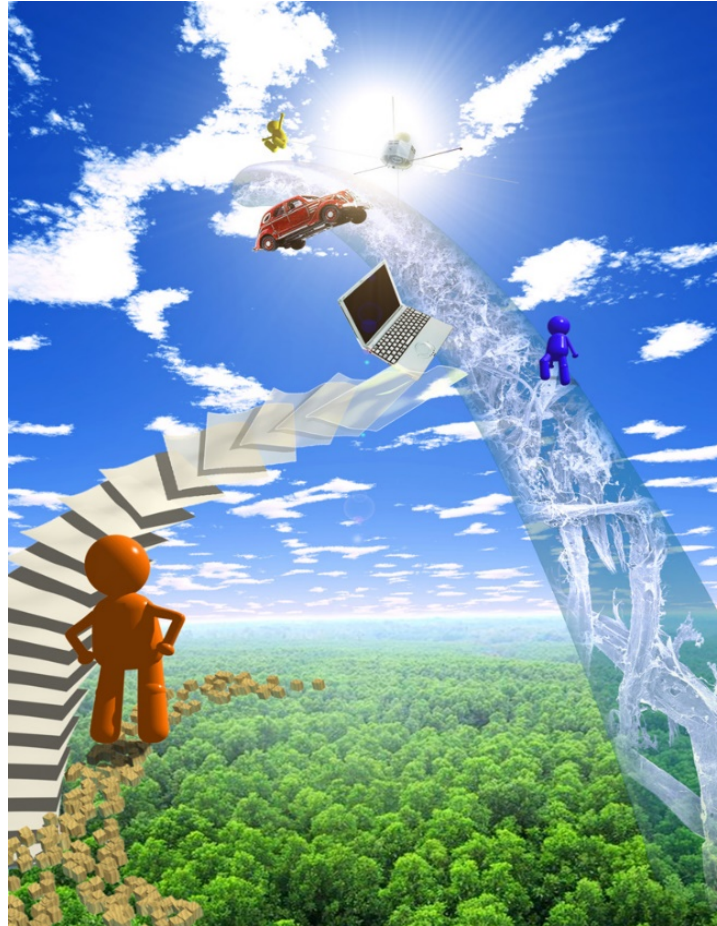
CNF材料を使い、環境省のプロジェクトで、セルロースナノファイバー材料をできるだけ使って軽量化を図った車、ナノセルロースヴィークルを作りました。

NCV PV

https://www.youtube.com/watch?v=28N0YEo_8Ls



未来のクルマ



ナノセルロース車両は、どのような未来に向かって走っていくのでしょうか。未来のクルマはどのような材料で作られるようになるのでしょうか？

自動車用材料

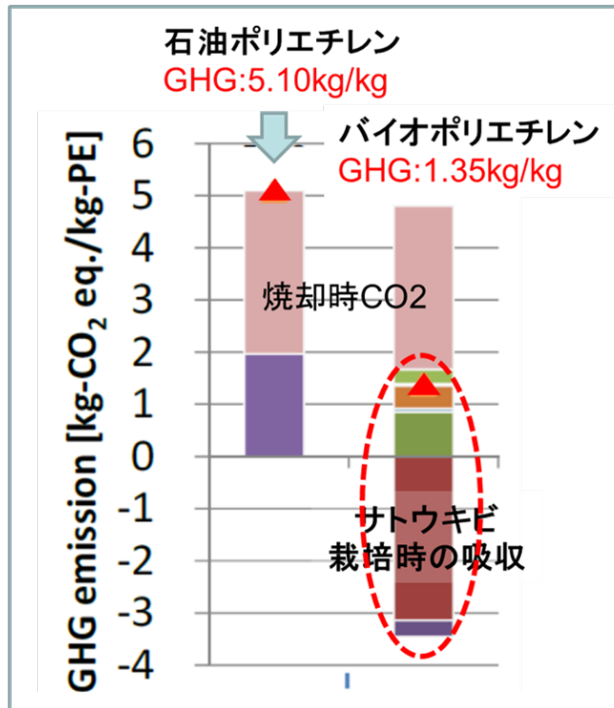
ゼロエミッション・マテリアルへの戦略

- ・軽量化
- ・バイオ化
- ・リサイクル



ゼロエミッションマテリアルへの戦略として、バイオ化、リサイクルについて話をします。

石油由来とバイオ由来のポリエチレンのCO₂排出の比較



菊池、平尾、他、日本LCA学会、2011（矢野改変）

バイオポリエチレンを
1kg製造すると大気中
のCO₂は約2kg減少

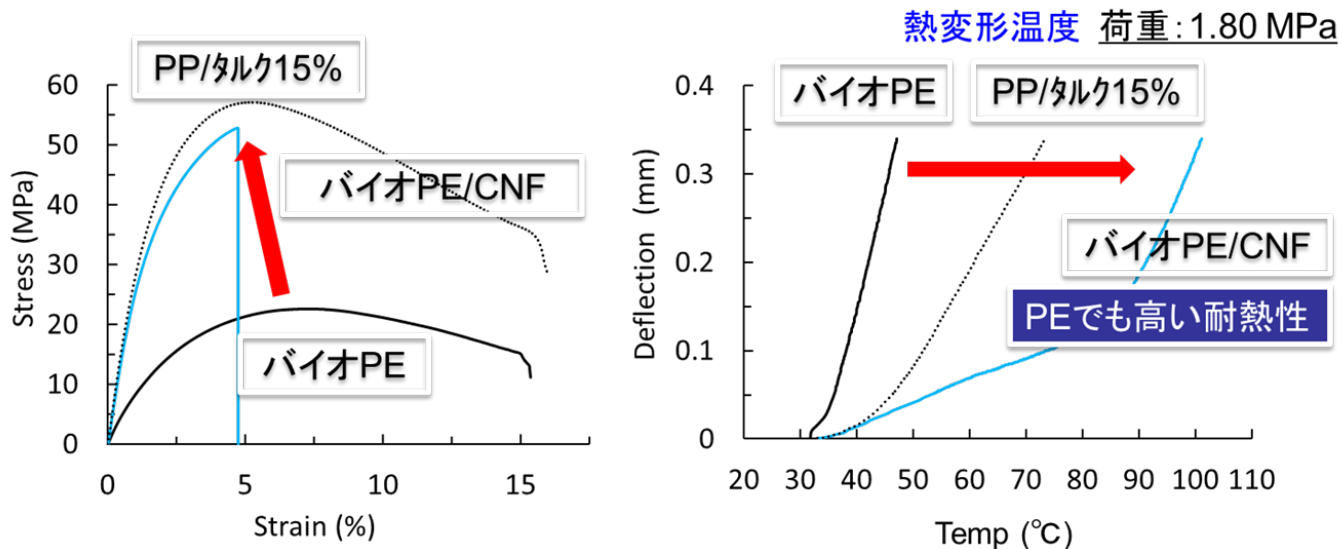
しかし

構造用途には
耐熱性・剛性に課題



バイオポリエチレンは廃糖蜜から作ったエタノールを原料に作られるです。バイオポリエチレンを1kg製造すると原料となるサトウキビの栽培時の二酸化炭素吸収により、大気中のCO₂が約2kg減ることを示しています。そのバイオPEを燃やすと、トータル1.3kgのCO₂を大気中に増やしてしまいますが、燃やさなければ、バイオPEを作れば作るほど、大気中のCO₂は吸収してってくれるわけです。したがって、温室効果ガスの削減のためには積極的にバイオポリエチレンを生産し、使用して行きたいところです。しかし、ポリエチレンは、大きなマーケットが期待できる構造用途に使用するには、耐熱性・剛性に課題があります。

CNF補強によるバイオPEの強度、耐熱性向上

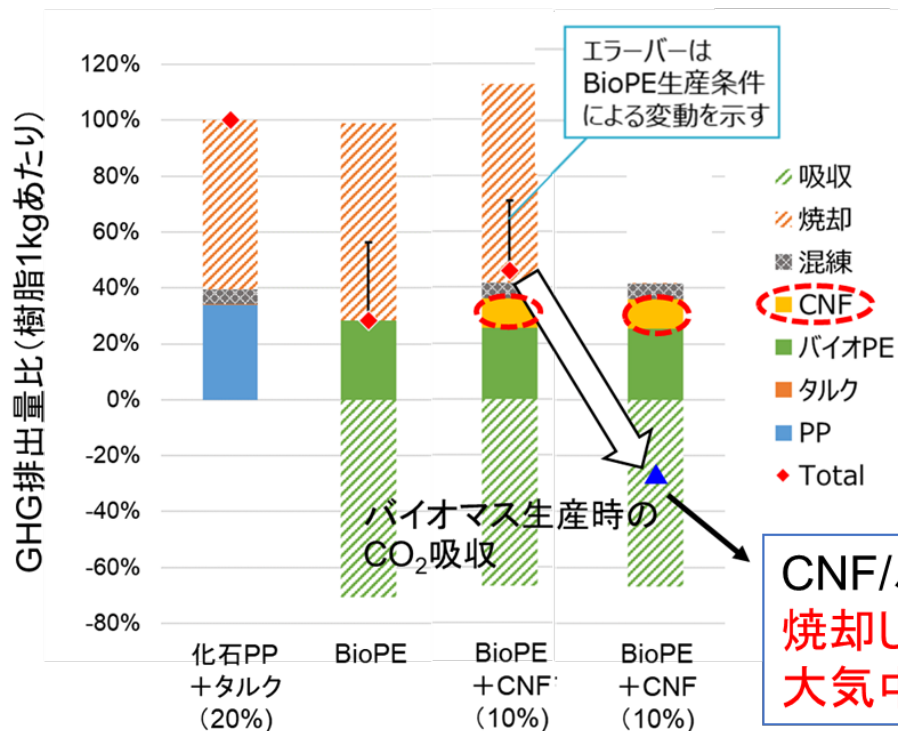


	CNF (wt%)	Talc (wt%)	E (MPa)	Strength (MPa)	Impact strength (kJ/m ²)		CTE* (ppm/ K)	HDT (°C)	
					Izod	Charpy		0.45 MPa	1.80 MPa
PE	0	0	1108	22.5	3.61	3.34	131.8	84.3	47.1
CNF/PE	10	0	2716	48.5	2.54	2.28	55.9	128	101
Talc/PP	0	15	3450	56.2	3.52	4.48	47.2	134	73.5

令和元年-2年度脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業成果

10%のCNFを京都プロセスでバイオPEに添加しました。そうするとバイオPEの弾性率は1.1GPaから2.7GPaまで増大します。これはタルク添加PP品に近い剛性です。さらに、荷重1.8MPaでの熱変形温度(HDT)がタルクPP品より30°Cも高くなり100°Cに達します。PEのクリープ変形も大きく抑えられます。

バイオ(CNF) & バイオによるCO2排出の削減



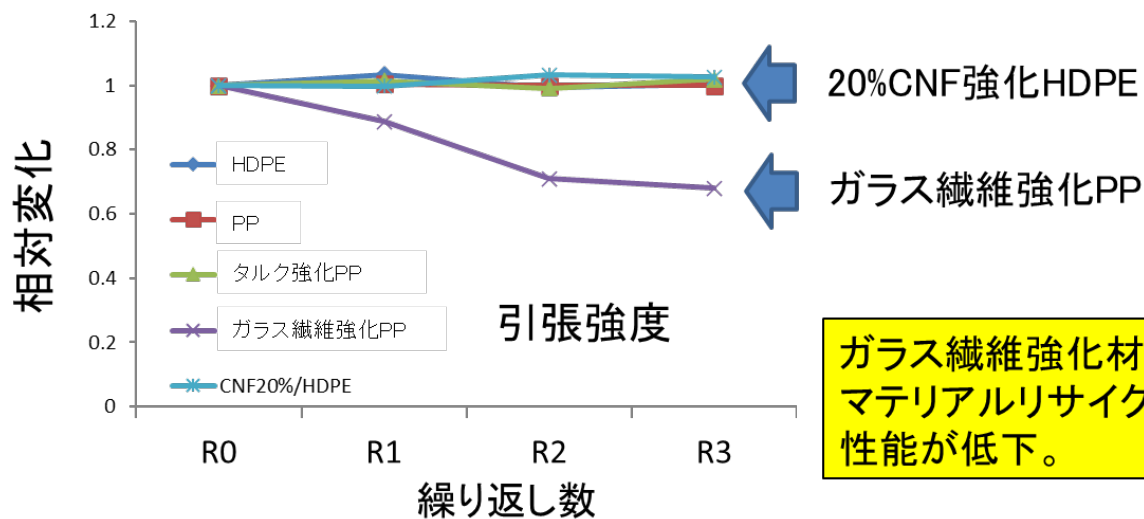
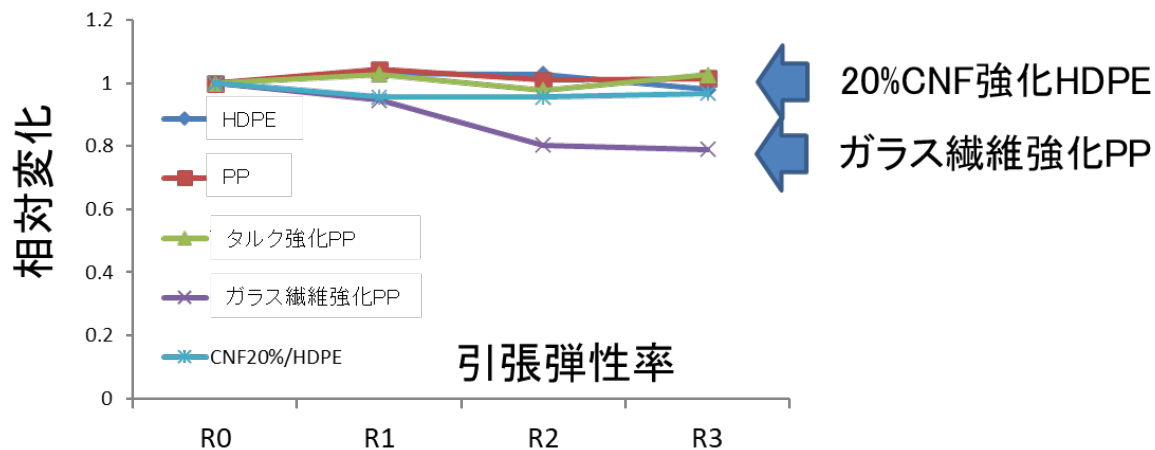
- 原料採取から樹脂ペレット生産までを範囲とした評価
- CO₂削減ポテンシャルを検討するために、排出量最小となる条件を組み合わせた評価
- 生産条件や外部要因によって変動しうる
- 電力の排出原単位に2015年日本平均を採用

**CNF/バイオPEは
焼却しなければ
大気中のCO₂が減っていく！**

令和元年度脱炭素社会を支えるプラスチック等資溝築実証事業、構築実証事業「京都プロセスで製造したアセチル化セルロースナノファイバー強化バイオPE」成果報告「評価」成果報告書に基づき作成

LCA評価によれば、CNFで補強した場合においても、焼却しなければ排出温室効果ガスがマイナスになることが明らかとなっています。これはバイオポリエチレンに加えセルロースナノファイバーも原料が植物バイオマスであり、その生産時において二酸化炭素を吸収していることに他なりません。

リサイクル性評価：成形→粉砕→成形



ガラス繊維強化材料は
マテリアルリサイクルで
性能が低下。

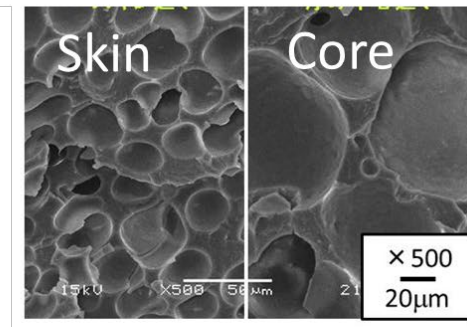
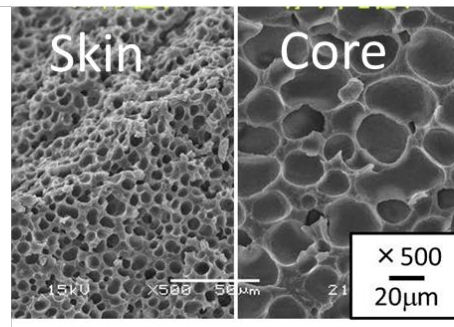
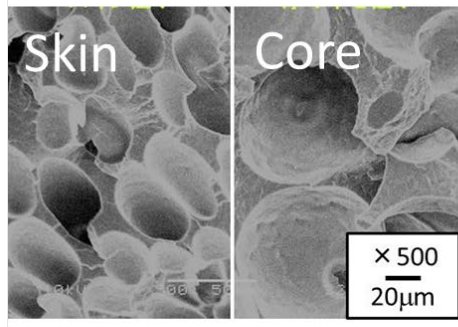
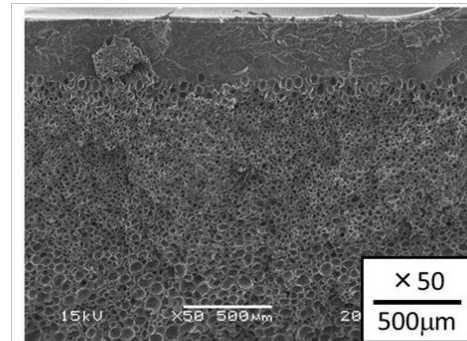
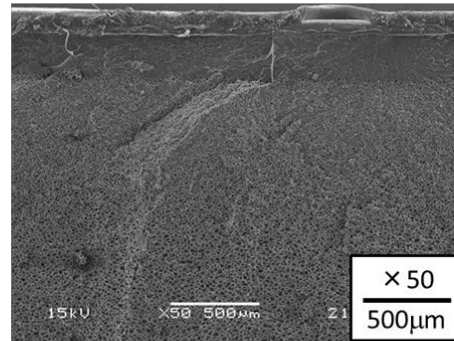
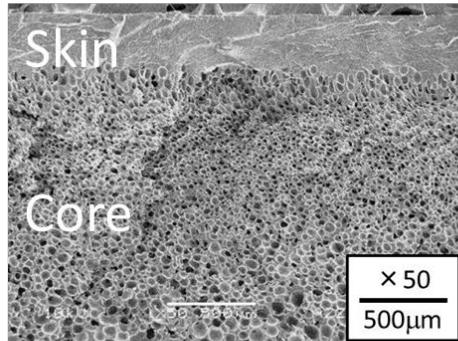
セルロースナノファイバーで強化したポリエチレンで重要なことはマテリアルリサイクルができるということです。このようにマテリアルリサイクルを繰り返しても、弾性率、強度が変化しません。それがガラス繊維強化材料と異なる点です。

発泡材料

PA6

CNF/PA6

無機フィラー/PA6



PA6 2.5times

Ac-CNF5% 2.5times

Inorganic filler 5% 2.5times

Itoh, et al., 2016

自動車部材の軽量化に向けては、CNF複合樹脂の発泡成形が面白い加工技術です。これはナイロン6をCNFを5%添加して補強した材料のコアバック法による発泡成形の結果です。CNFが入ることで、ニートの樹脂や無機フィラー添加品に比べて、とても緻密な発泡層がスキン部分に形成され、そこから内側に向かって連続的に発泡径が大きくなっていることがわかります。CNFが入っていないと、このように大きな発泡径になります。

PA6 エンジンカバー, 280°Cで発泡成形



CNF5%, foamed PA6

GF30% solid PA6

4.6 mm (二倍発泡) ... 厚さ ...

2.75 mm

0.13 Pa m⁴ .. 剛性 (EI, 10mm 厚さ) ..

0.13 Pa m⁴

660 g

... 製品重量 ...

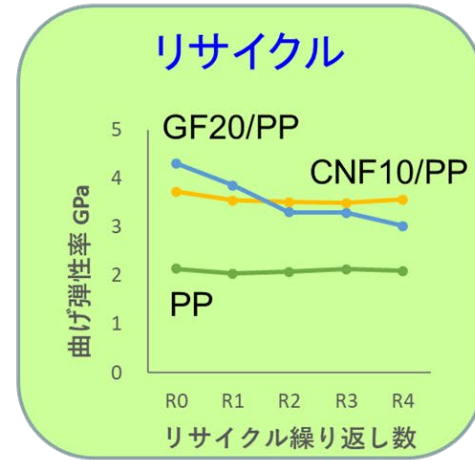
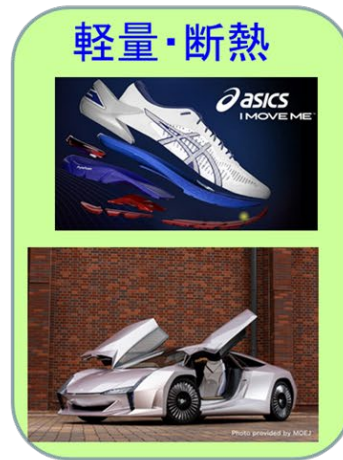
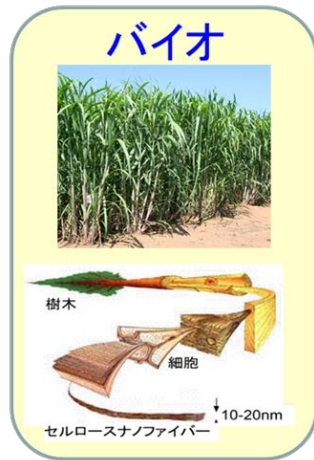
960 g

- ✓ セルロースナノファイバー強化発泡樹脂成形品(ナイロン6)はガラス繊維強化樹脂成型品と比較し30%の軽量化を達成。
- ✓ 表面平滑性も向上

CNFを5%添加したナイロン6を使ってコアバックで発泡成形しエンジンカバーです。ガラス繊維を30%添加した場合と比較して、同じ面剛性で、30%の軽量化を達成出来ました。

CNF戦略: 更なる脱炭素化

バイオ化 + 高強度化・軽量化 + リサイクル



R1-R2年度 脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業(環境省)

燃やさなければ

使えば使うほど大気中のCO₂が減る材料

バイオ化と、CNFによる高強度化および軽量化、マテリアルリサイクルにより使用時においても排出二酸化炭素を減らせることで、自動車の製造から廃棄までのライフサイクルにおいて排出するCO₂を大きく低減できる可能性があります。材料をできるだけリサイクルして、燃やさない工夫ができれば、セルロースナノファイバーで補強したバイオマスプラスチックは使えば使うほど大気中の二酸化炭素が減っていく材料になります。

2050年は

当たり前のようにバイオマスから
日用品、家電、自動車を作る時代



2050年は当たり前のようにバイオマスから日用品、家電、自動車を作る時代になっています。



本研究の一部は経済産業省地域「新生コンソーシアムプログラム」および独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、「大学発事業創出実用化研究開発」事業、「グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発」事業、「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発」事業、環境省CNF材料の導入実証・評価・検証～自動車分野～の一環として実施しました。