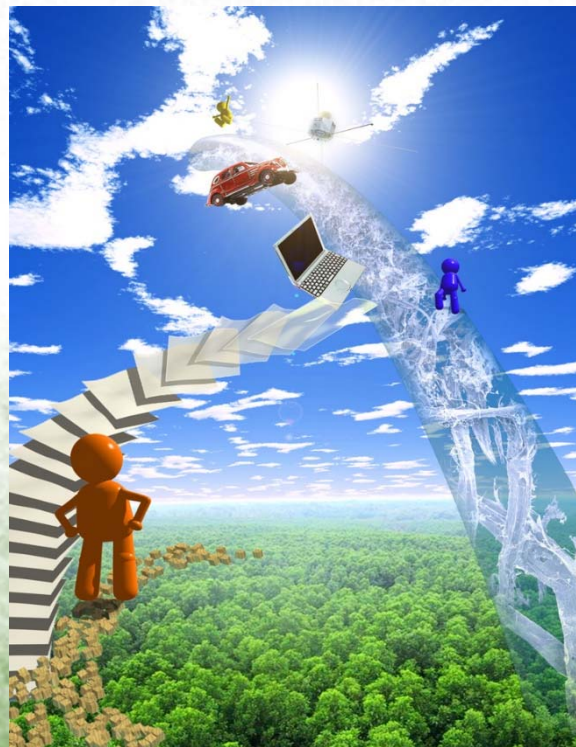


セルロースナノファイバー

- 21世紀のモノづくりはベジタリアン -

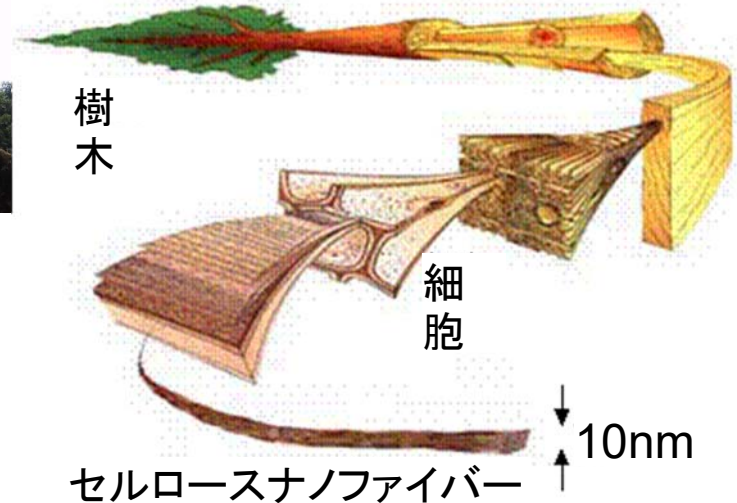
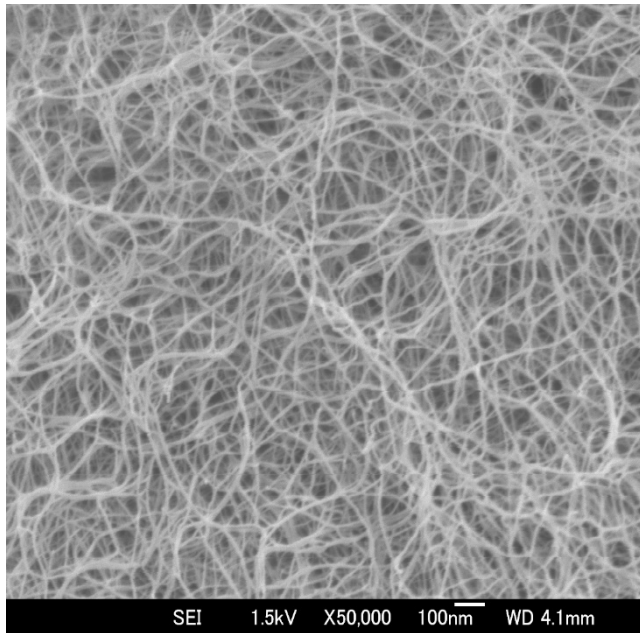


京都大学生存圏研究所 矢野浩之

未来の社会 未来の材料

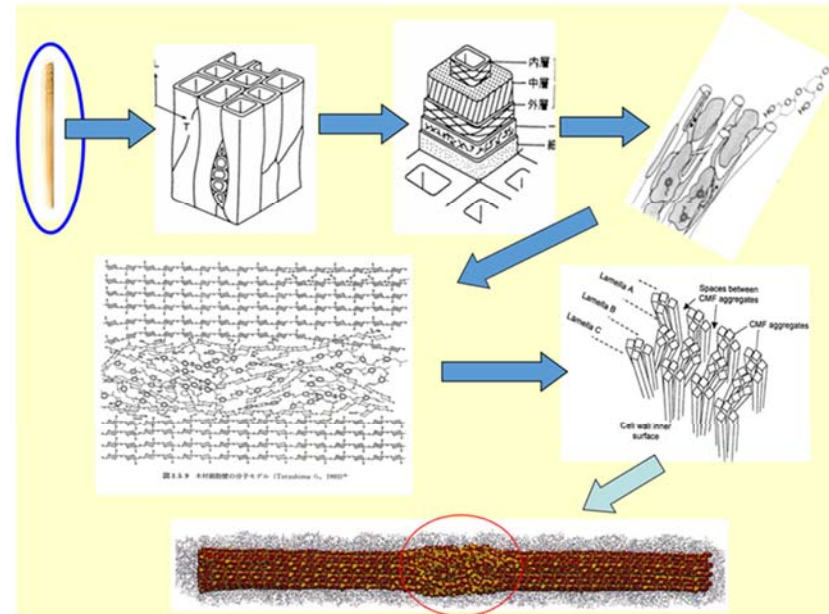
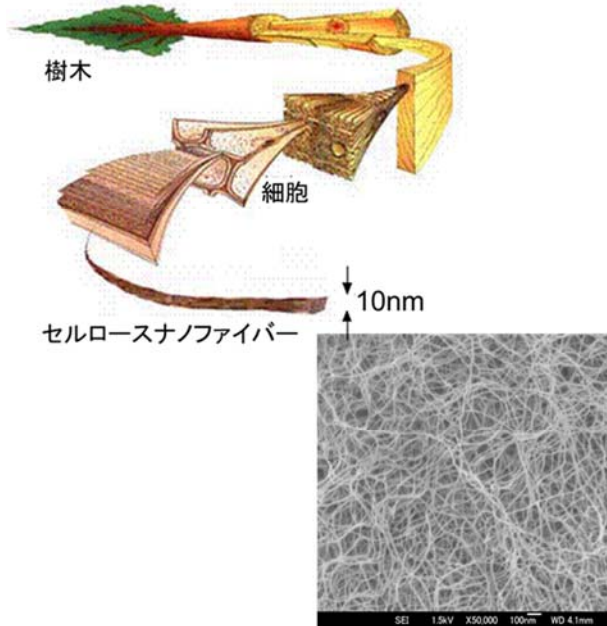
持続型・脱炭素・安全安心・低環境負荷、そして高性能

セルロースナノファイバー



木材のCNF (京都大学 栗野博士提供)

セルロースナノファイバー



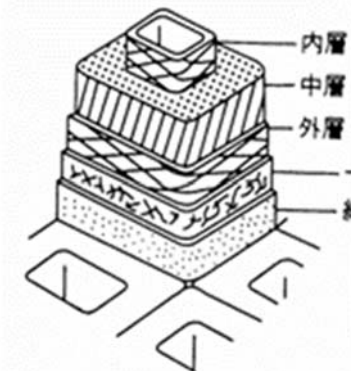
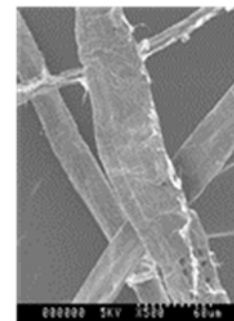
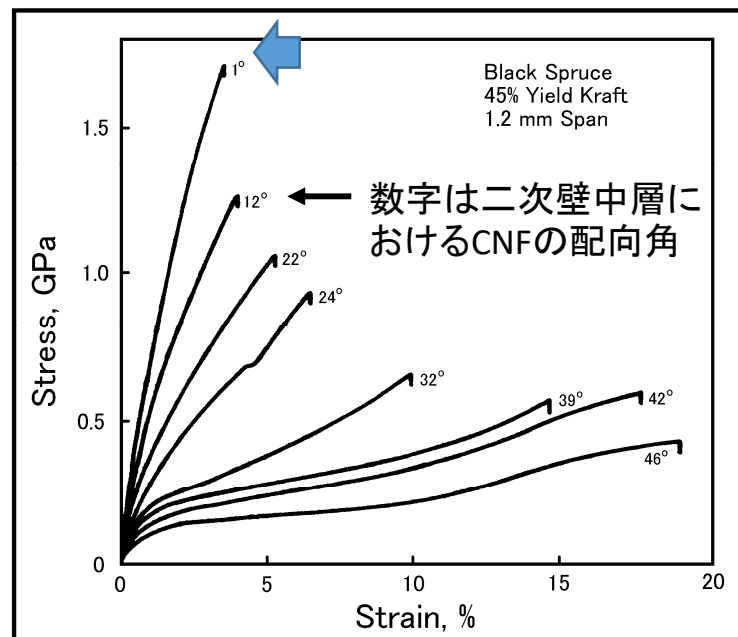
セルロースナノファイバー(CNF)は、セルロース分子鎖が伸びきり鎖の状態では結晶を形成している幅4-20nmのナノ繊維です。学術的にはセルロースマイクロフィブリルあるいはセルロースマイクロフィブリル束と呼ばれ、鋼鉄の1/5の軽さで、その7-8倍の強度を有する。熱膨張係数はガラスの1/50。これは石英ガラスに匹敵します。また、 -200°C から $+200^{\circ}\text{C}$ の広い温度範囲で弾性率、剛性がほとんど変化しません。一方で、 200°C を越える温度に長時間曝されると熱による劣化が始まります。可視光波長(400~800nm)に比べ十分に細いCNFは可視光の散乱を生じないため、アクリル樹脂、エポキシ樹脂などの透明樹脂を、その透明性を大きく損なわずに補強できます。

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。

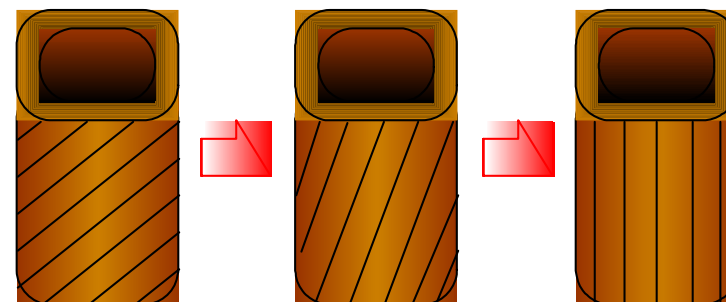
高弾性: 140GPa、高強度: 3GPa (鋼鉄の8倍の強度)の根拠

今から40年近くも前に、パルプ一本をつまんで引っ張った研究者がいました。その結果が下図です。矢印で示した試料の結果は、このパルプが1.7GPaで切断していることを示しています。このパルプでは、セルロースナノファイバーの約7割が繊維の方向に配列し、残りの3割はタガの様に横に巻いています。したがって、引っ張り方向で抵抗する7割のCNFでパルプ1.7GPaの強度が出たということになり、CNFの強度は少なくとも $1.7/0.7=2.5\text{GPa}$ はあると考えられます。また、下記の図からはパルプの弾性率も計算できます。それによると約100GPaです。同様に0.7で割ると、140GPaとなります。この値はX線を用いてセルロース結晶について求められている弾性率と一致します。このことから、セルロースナノファイバーの弾性率は140GPa(鋼鉄の2/3)と考えます。

SS curves of kraft pulp single fiber



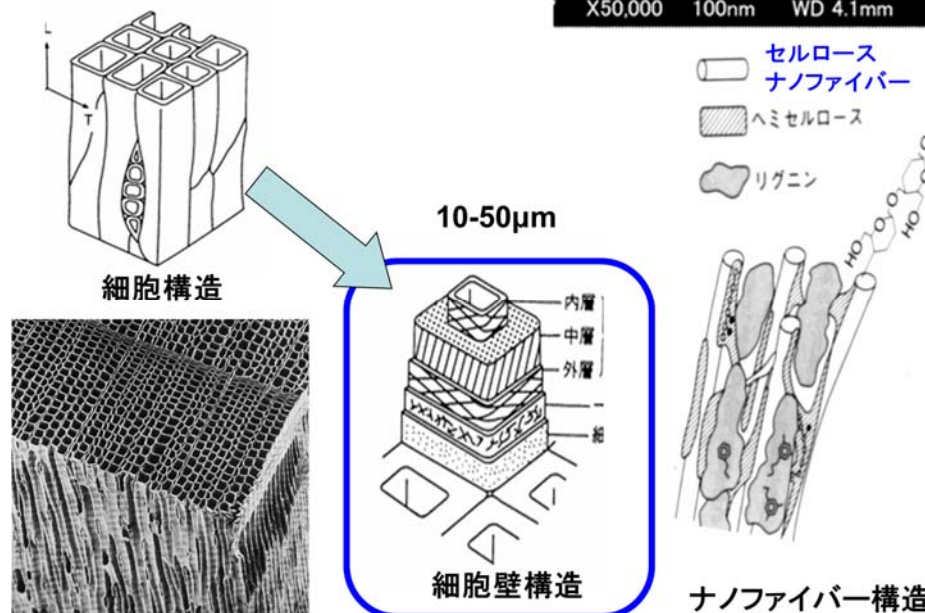
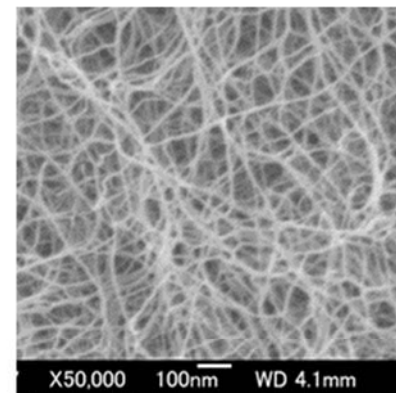
針葉樹パルプ パルプにおけるCNFの配向



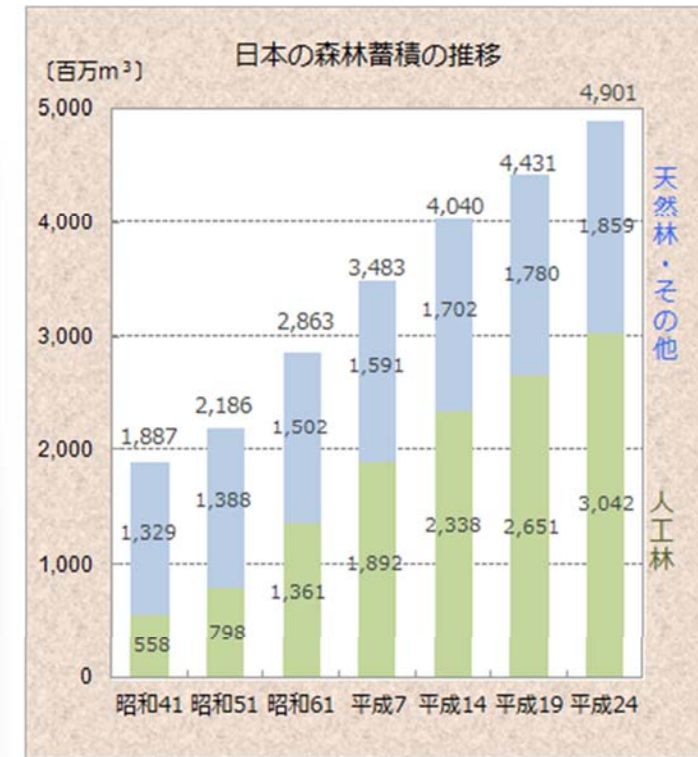
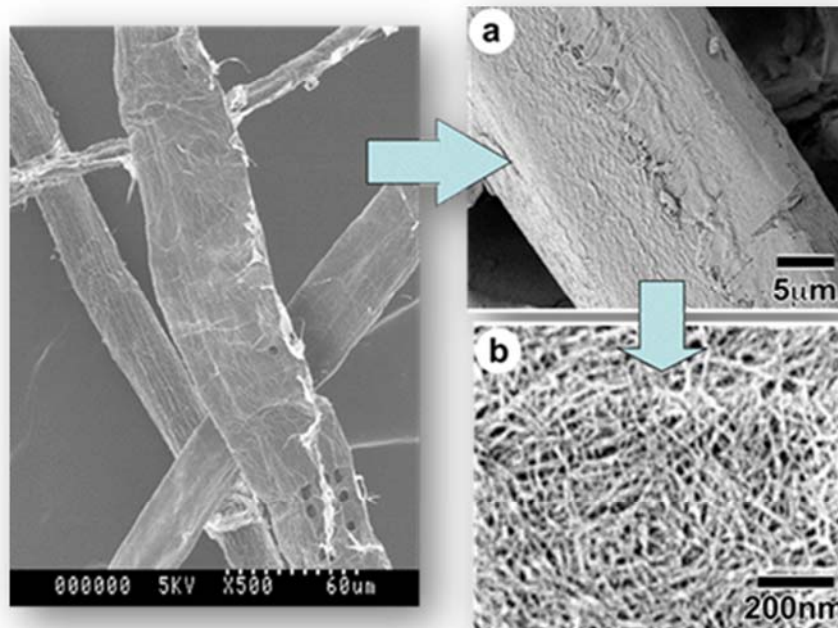
木質の本質：セルロースナノファイバー(CNF)

- 全ての植物細胞の基本骨格物質
- 1兆トンの蓄積(埋蔵石油資源の6倍)・持続型資源
- 高性能グリーンナノファイバー
 - 伸びきり鎖微結晶ポリマー
 - 幅:10-20nm, 長さ1 μ m以上
 - 軽量:1.5g/cm³
 - 高弾性:140GPa、高強度:3GPa
(鋼鉄の8倍の強度)
 - 低線熱膨張:0.1ppm/k (長さ方向)
(石英ガラス相当)
 - 弾性率不変:-200 $^{\circ}$ C~+200 $^{\circ}$ C
 - 高熱伝導性:ガラス相当耐
 - 耐熱性:200 $^{\circ}$ C付近から熱変性

→化学変性で250 $^{\circ}$ C付近まで耐熱化



我が国に豊富な持続型資源

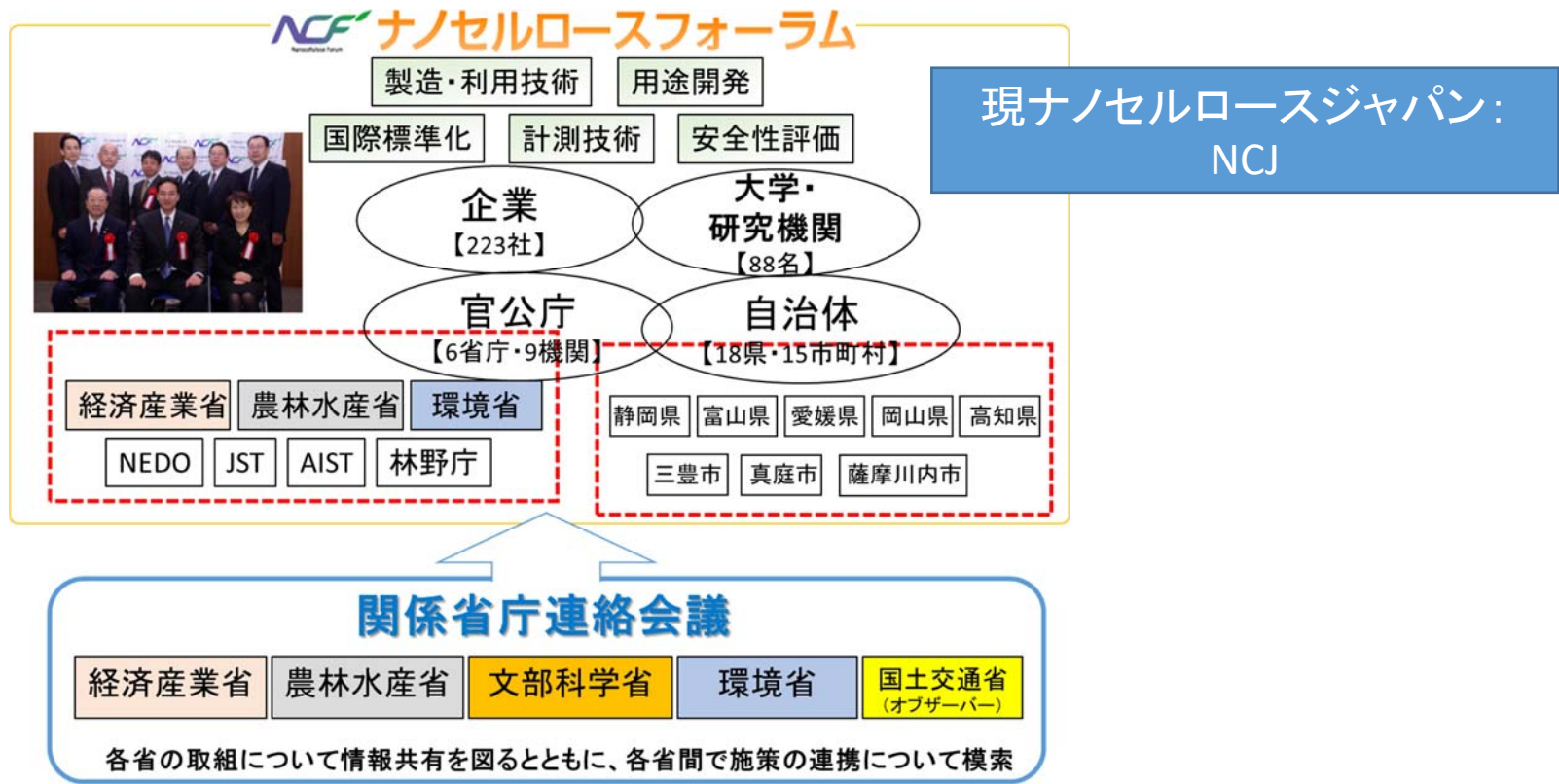


出展: 林野庁 森林資源の状況、平成24年3月

木材からリグニンを取り除いて細胞一つ一つに解したものが、コピー紙などの原料となるパルプです。我が国では、年間2000万トン近い紙用パルプが生産されていますが(石油由来プラスチックの2倍)、それらはすべてセルロースナノファイバーの集合体であり、一本のパルプ繊維には数百万本のCNFが含まれます。

植物により大気中のCO₂を吸収、固定して生合成されるCNFは、サーキュラーエコノミー、バイオエコノミーの基盤素材として世界中で期待されています。特に、国土の約7割を森林が占め、スギやヒノキなどの産業造林地において毎年1500万トンのCNFが増え続けている我が国では、大型産業資材としてのCNFに大きな期待が集まっています。

産学官・異分野連携

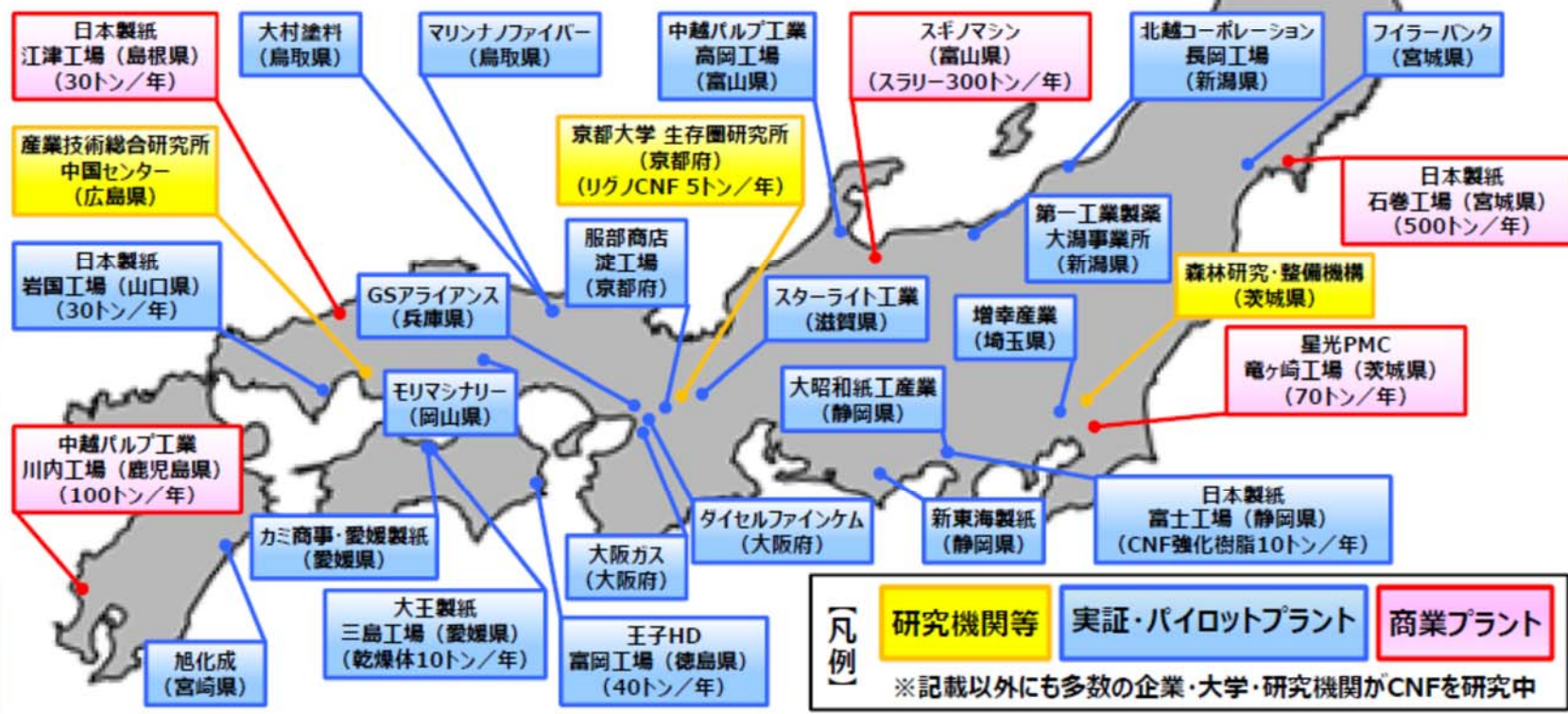


日本におけるCNFに関する取り組みは、現在世界中で最も活発かつ先進的です。2014年3月には経済産業省の主導により、CNFの将来展開プランについて技術ロードマップが策定されました。続いて、6月にはオールジャパン体制でナノセルロース（CNF、セルロースナノクリスタル、それらを用いた材料の総称）の研究開発、事業化、標準化を加速するためのナノセルロースフォーラムが発足しました（現：ナノセルロースジャパン）。

その後、「日本再興戦略」（改訂2014）において、CNFの研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取り組みを促進することが明記され、それ以降の改訂2015、改訂2016、未来投資戦略2017,2018、バイオ戦略2019などでも重要な戦略素材に挙げられています。

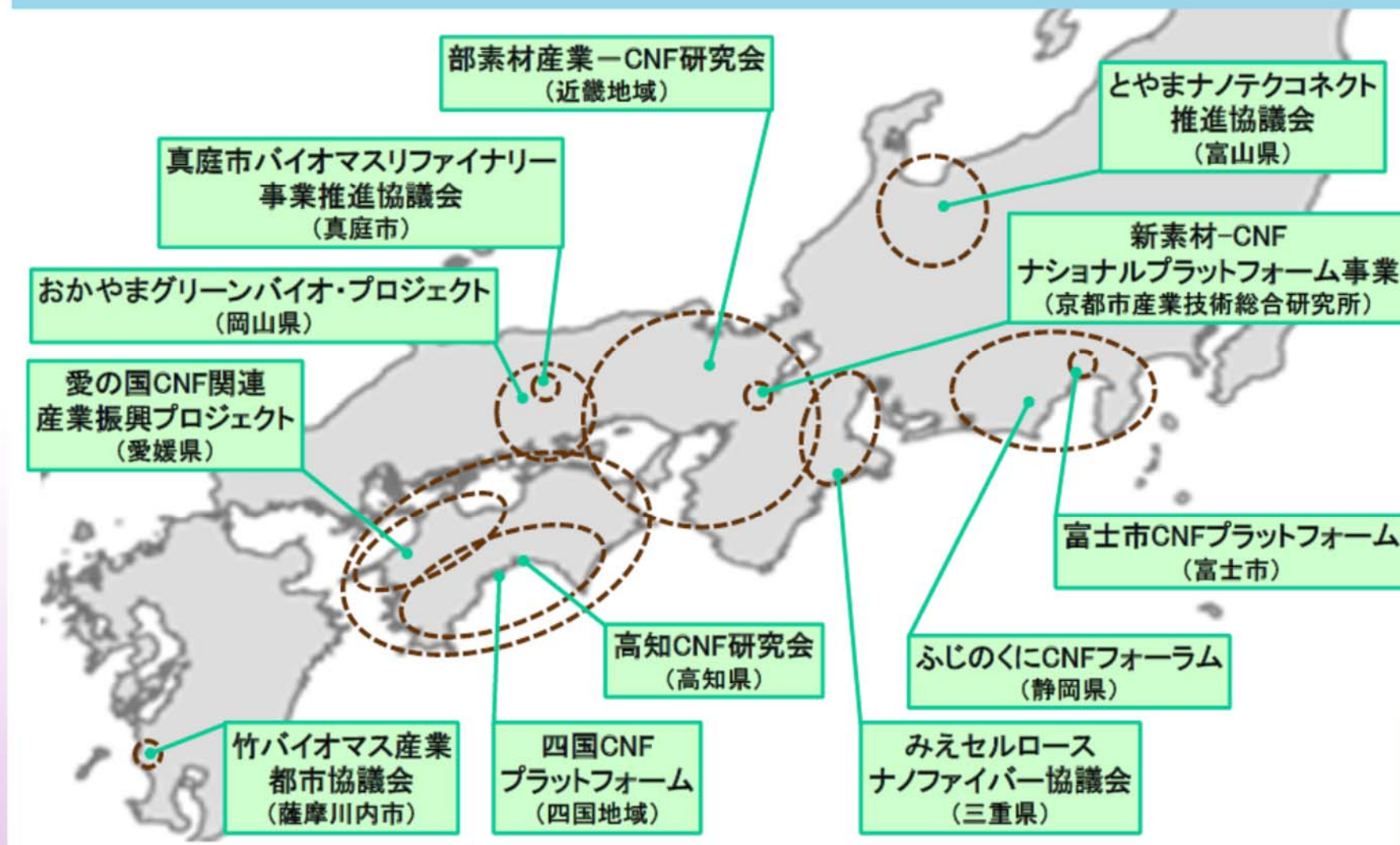
国内のCNF関連研究・生産拠点

➤ 製紙関連企業を中心として、多くの研究・生産拠点が全国に存在。



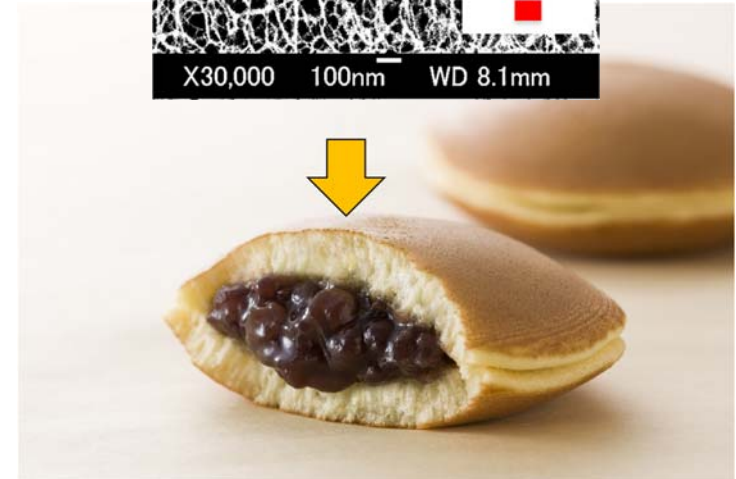
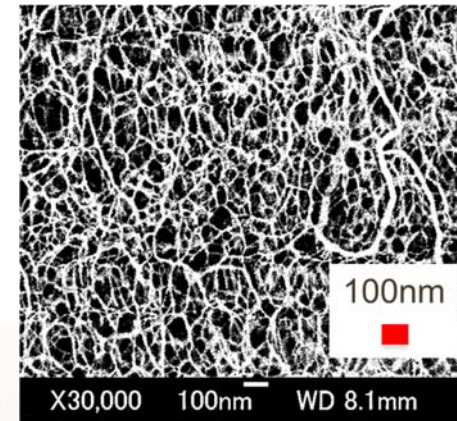
地域主導のCNF推進グループ

▶ 各地で地域主導のCNFを推進するグループが活動している



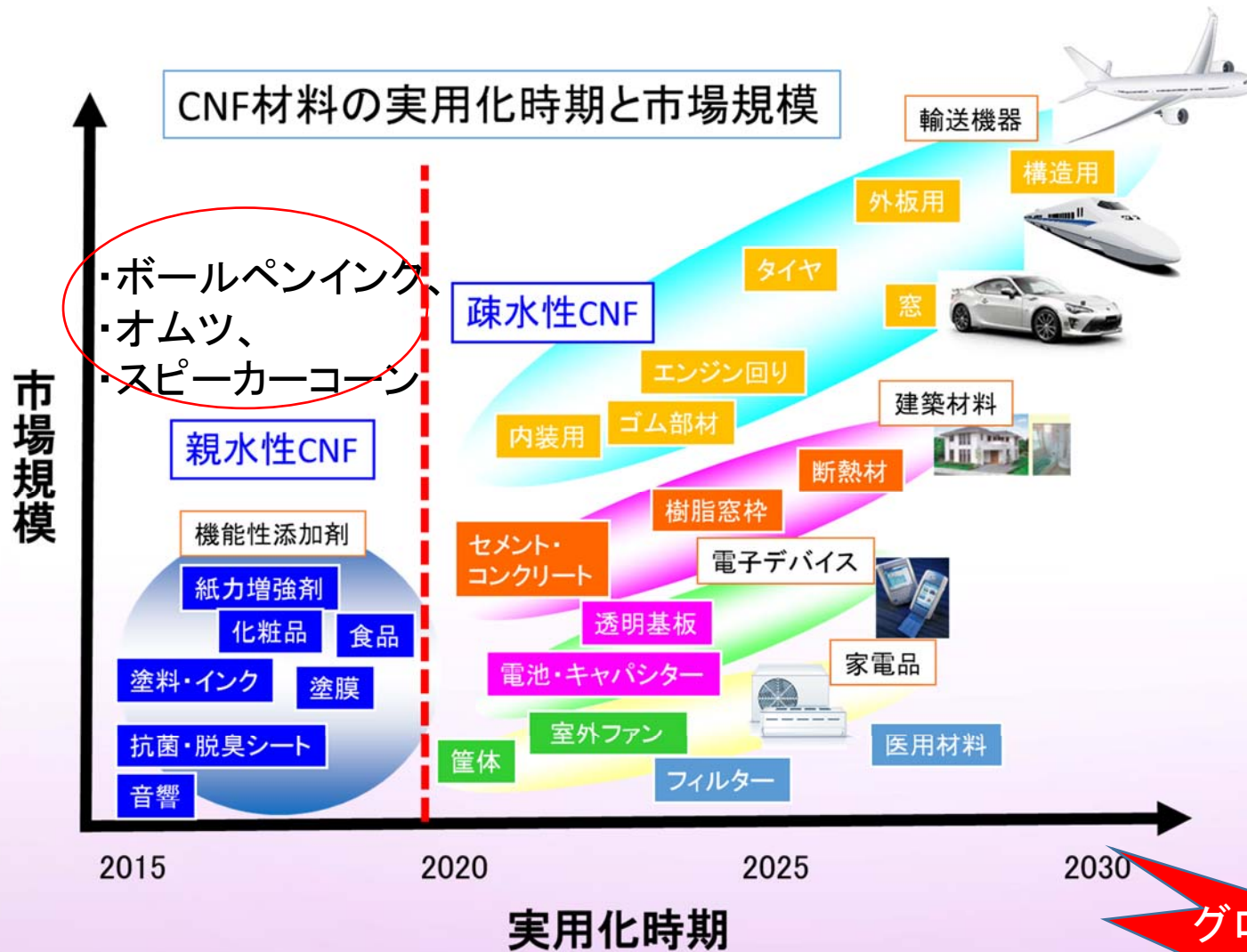
実用化の現状と予測

親水性(水系)CNF



CNF商品の市場投入は、2015年より水系CNFの機能性添加剤としての利用から始まっています。CNF溶液のチクソロピー性を利用し液ダレを防いで書きやすくしたボールペンインクやCNFを添加し脱臭性を高めた大人用オムツなどです。その延長として水系塗料や接着剤への添加が考えられます。また、親水性添加剤の商品ターゲットとしては、化粧品用途、食品用途などが考えられ、2018年には表面を食経験のあるカルボキシルメチル(CM)化したCM化CNFがどら焼きの皮に保湿剤として添加され市販されています。

2025年までの選択と集中に向けた俯瞰



・ボールペンインク
・オムツ、
・スピーカーコーン

グローバルには
10-20倍？

将来必要なCNF量：150万トン(木材として800万立方米)
自動車：100万トン(100kg/台 × 1000万台)、家電・建材・包装容器：50万トン

疎水化CNF

京都プロセス®による商用プラントおよびテストプラント

CNF/PP
200t/年 (30%CNF/樹脂 ベース)



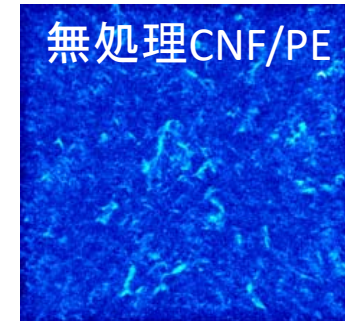
竜ヶ崎工場、星光PMC
2014→2017(拡張)

CNF/PA6, etc.
10t/年 (10%CNF/樹脂ベース)

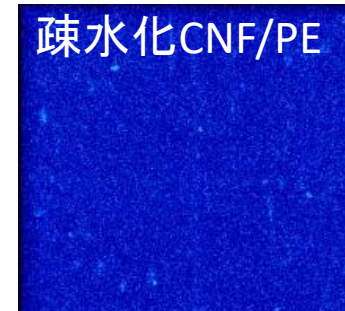


富士工場、日本製紙
2017

無処理CNF/PE



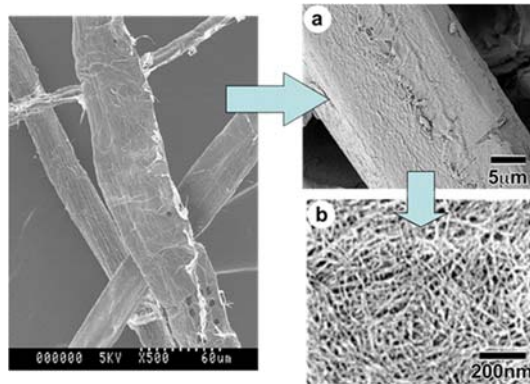
疎水化CNF/PE



CNFの応用でもっとも期待されているのは、軽量、高強度、低熱膨張という特性を生かした自動車部材などの構造用途です。現在、世界のプラスチック消費量は年間3億トンを超えており、この5%をCNFが占めるとすると、10兆～15兆円の市場になります。

CNFは表面に水酸基が多数存在する極めて吸水性の高い素材です。このため疎水性の石油由来のプラスチックと複合化するためには表面を化学処理などで疎水化する必要があります。それにはCNF製造に匹敵する加工コストが必要となり、商業化に向けてコストダウンにつながる革新的な技術開発が求められています。その様な中、2017年11月に京都プロセスによる疎水化CNF強化樹脂材料製造の世界初の商用プラントが我が国で立ち上がりました。

『パルプ直接混練法』“京都プロセス”



巾15nmの均一ナノファイバー！

	CNF/ リグノCNF	炭素繊維 (PAN系)	アラミド繊維 (Kevlar® 49)	ガラス繊維
密度 (g/cm ³)	1.6	1.82	1.45	2.55
引張弾性率 (GPa)	140	230	112	74
引張強度 (GPa)	3	3.5	3	3.4
価格 (円/kg)	500*	3000	5000	200~300

* 経産省ロードマップ 2030年目標

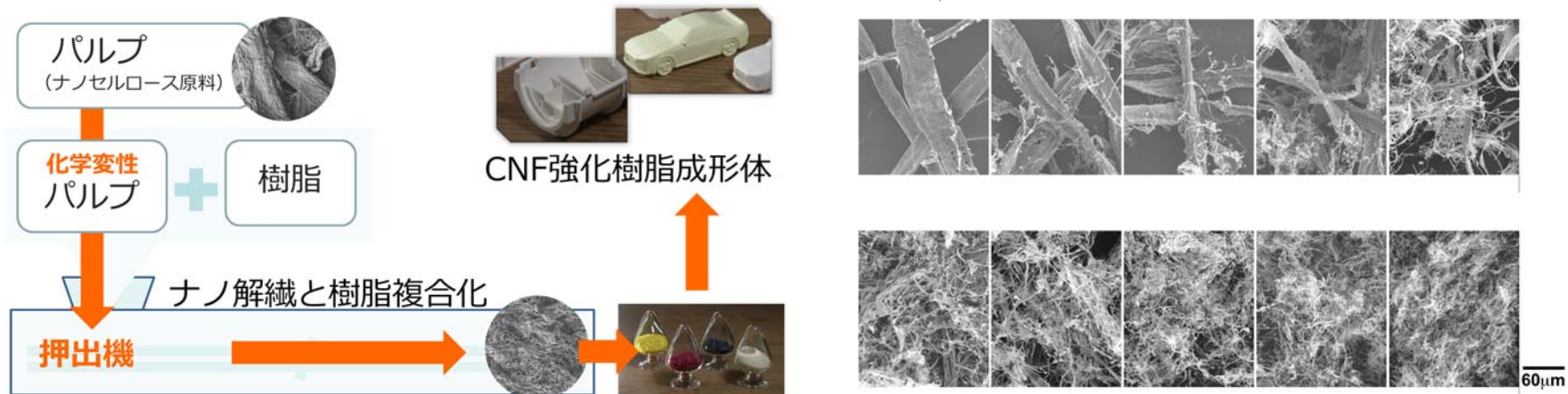
パルプを構成するセルロースナノファイバーとその強度特性

パルプは数百万本のCNFで出来ています。

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！



疎水化CNF



500万足/年



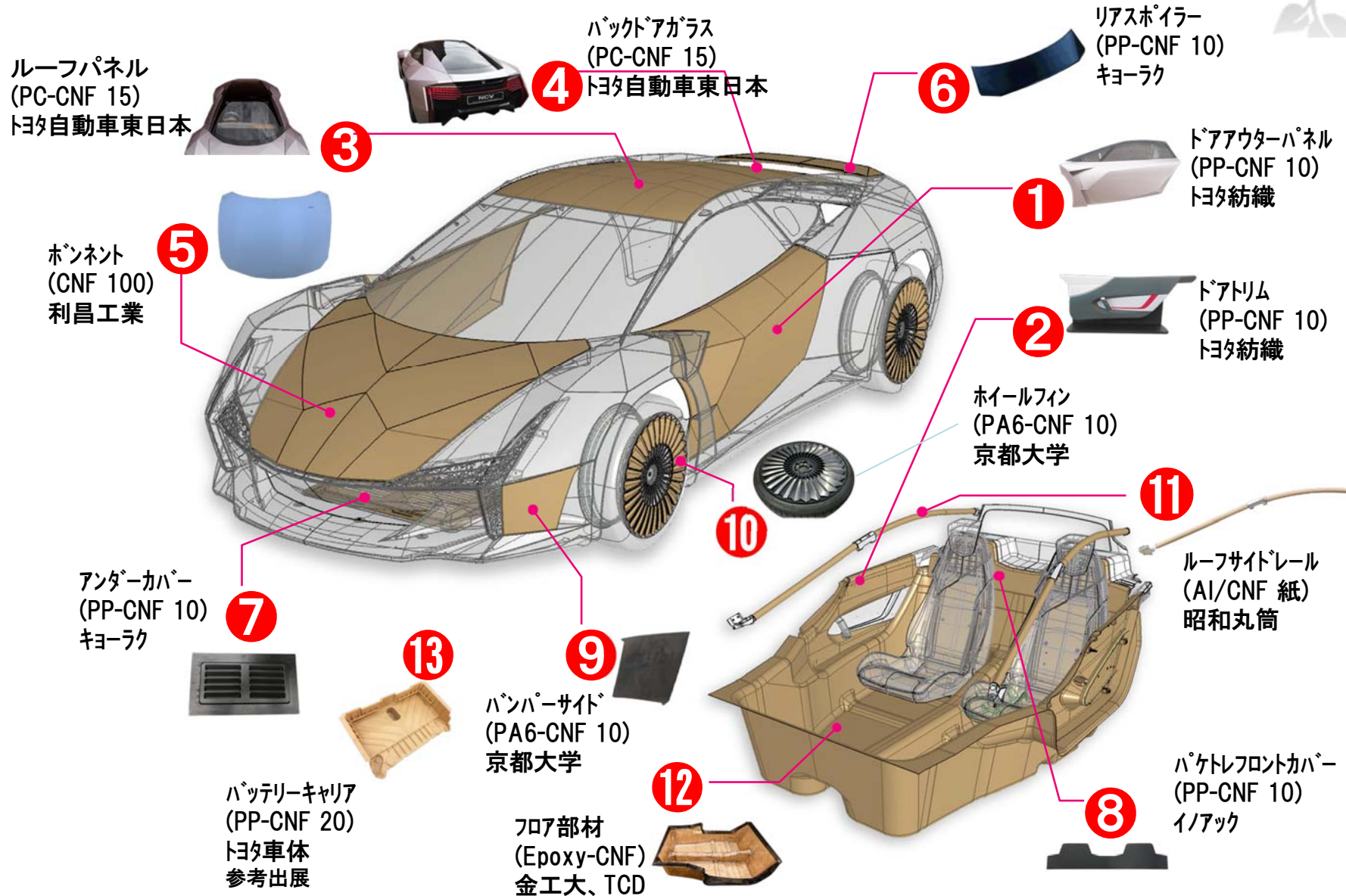
構造用途としては、変性CNFの製造コストを吸収できるファッション性の高いスポーツ用品、日用雑貨、家電品から商品展開が始まっています。2018年6月には疎水化変性CNFで補強した発泡樹脂材料(京都プロセス)をミッドソールに使用したランニングシューズが販売され、一年経たずに500万足の売り上げを達成しています。

安全性、長期耐久性に関する基準が厳しい自動車への本格投入はその後となります。それに先立ち、2019年には、22の機関が参画し、ドア(外板、トリム)、樹脂ガラス、エンジンフード、リアスポイラー、ホイールフィン、ルーフサイドレール、フロア部材など様々な部材にCNF材料を利用した実走するクルマ:ナノセルロースヴィークル(NCV)が完成し、東京モーターショーに出展されました。NCVではCNFによる部材の軽量化効果で一般的な自動車と比較し16%の軽量化、11%の低燃費化を達成しています。

東京モーターショーに 出展したコンセプトカー

木からつくったミライのクルマ

植物由来の次世代素材CNF活用で、軽量化にチャレンジ!



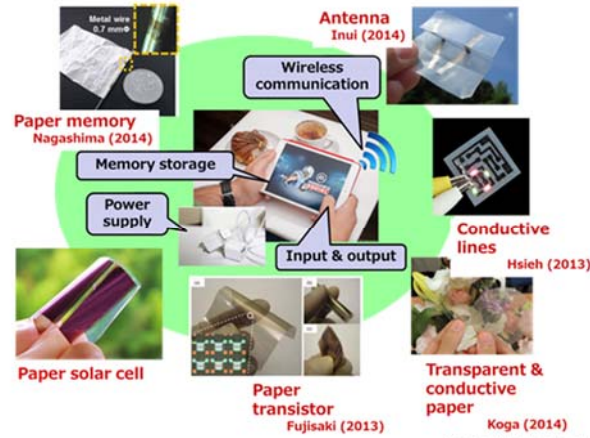
実用化の現状と予測



アルミと樹脂のハイブリッド構造に高断熱ガラスを標準設定。高断熱ウィンドウ

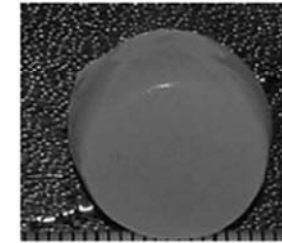
室内側の見え掛かりは樹脂部材でカバー

室外側の見え掛かりはアルミ材



大阪大学 能木先生提供

線維軟骨

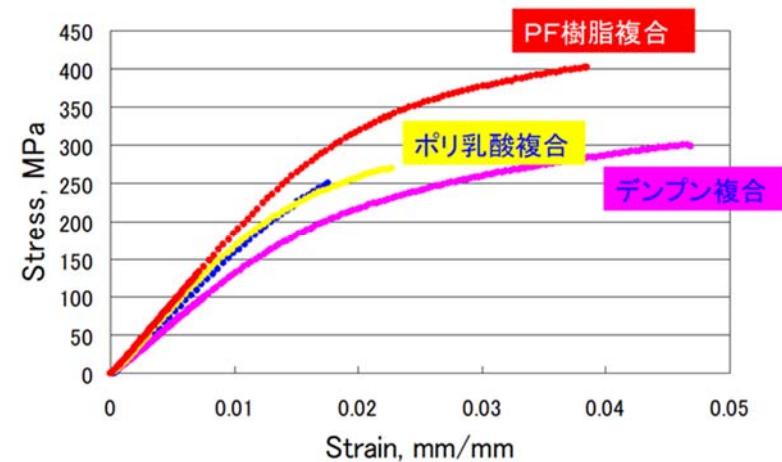


自動車への搭載が始まる2025年には、電車や航空機への展開が視野に入ってきます。CNFは大気中のCO₂を吸収固定したカーボンニュートラルな材料であり、樹脂成型品はマテリアルリサイクルが可能です。発泡技術との組み合わせによる軽量化が進めば輸送機器関係ではLCCO₂(ライフサイクルCO₂)の側面からの優位性が一層注目されるようになります。

輸送機器関係とともに大きな市場が期待できるのが建築材料です。居住空間の高断熱化、それによる省エネ効果がけん引する形で住宅窓枠の樹脂化が進むと思われます。CNFによる樹脂補強は樹脂窓枠の薄肉化を可能にし、デザイン性と断熱性に優れた窓枠を提供できます。また、酸には弱いですがアルカリにはある程度の耐性があることからひび割れなどの補修用セメントや高強度セメントといった用途への応用が考えられます。軽量、高強度の特性から橋脚やビルの補強用シートへの利用も期待されています。

CNF強化透明樹脂シート、100%CNF透明シートはフレキシブルで低線熱膨張、高強度のため、有機ELディスプレイや有機薄膜太陽電池の透明基板材料として期待されています。Liイオン電池やスーパーキャパシタのセパレーターへの利用についても検討されています。これらの実用化が進めば、輸送機器用途、建築用途と並ぶ大型産業用途となります。生体親和性があるCNFは人工の腱、軟骨といった医療用途やコンタクトレンズへの応用も考えられます。

実用化の現状と予測



親水性(水系)のCNFについては、用途に応じて解繊度の異なるCNFを低コストで製造するための技術開発が進みます。機械的処理と易解繊性を付与する化学的処理の組み合わせで、様々な形態のCNFが市場に供給されます。最も解繊の進んだ状態のCNFで2030年には400～600円/kg(固形分換算)にまで価格が下がると予想されます。

CNFは3GPa以上の強度があります。この強度を最大限発揮できればシート材料で500～1000MPa、3次元構造体で300～400MPaの強度の材料を、密度1.4～1.5g/cm³で製造できます。2030年にはそのような材料がシートモールド、バルクモールド、射出成形、押出成形などで様々な形状に加工できるようになるでしょう。

その際、複合する樹脂に合わせてCNF表面の化学構造の設計や複数の樹脂、相溶化剤との組み合わせが必要となります。このようなプロセスは製造コストの増加を招き、用途が限定されます。CNF集合体としてのパルプの価格競争力を最終製品まで維持するために、原料バイオマスの選択からパルプ化法、ナノ解繊法、化学変性法、成形加工法までを俯瞰した製造プロセスの開発が進みます。AIによる材料設計も欠かせません。2030年には400～1000円/kgの価格でCNF強化樹脂材料がマーケットに提供されるようになると思われます。