

日本の資源:セルロースナノファイバー入門

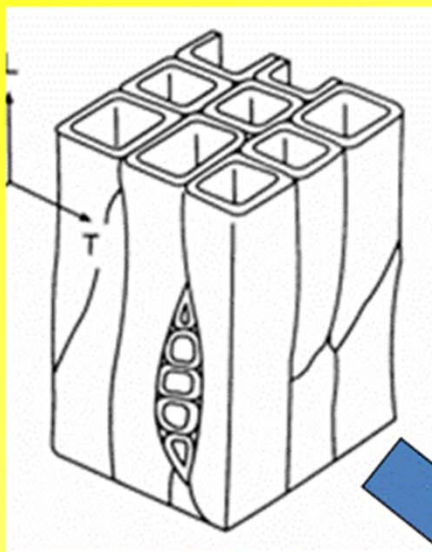


矢野浩之
京都大学生存圏研究所

木材の構造

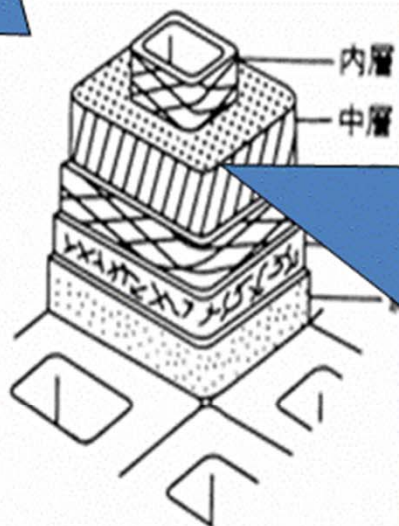


爪楊枝

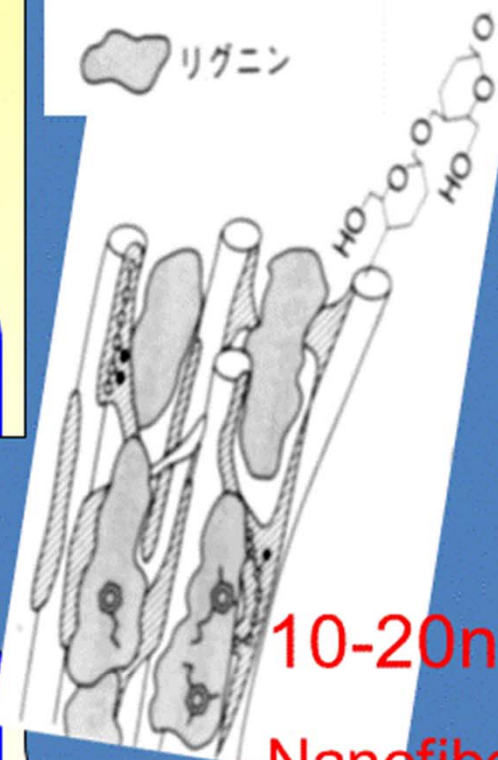
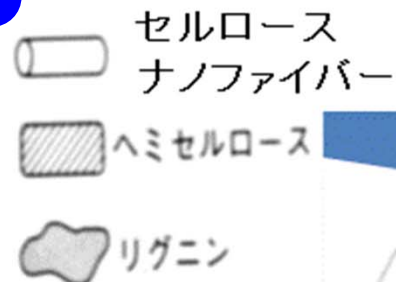


細胞構造

10-50 μ m



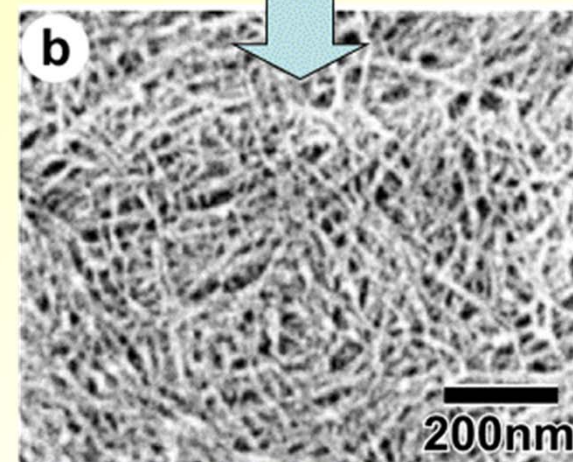
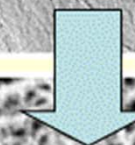
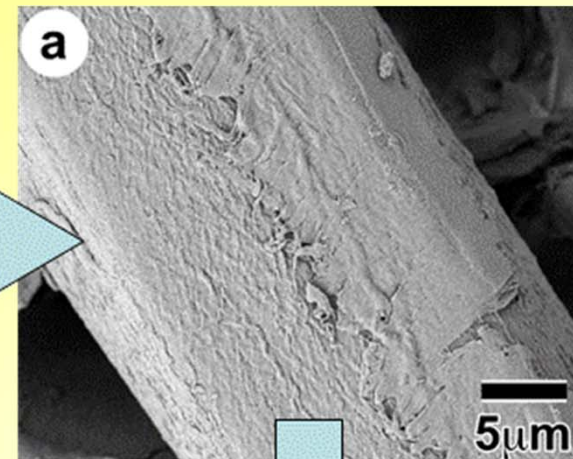
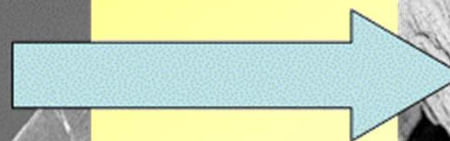
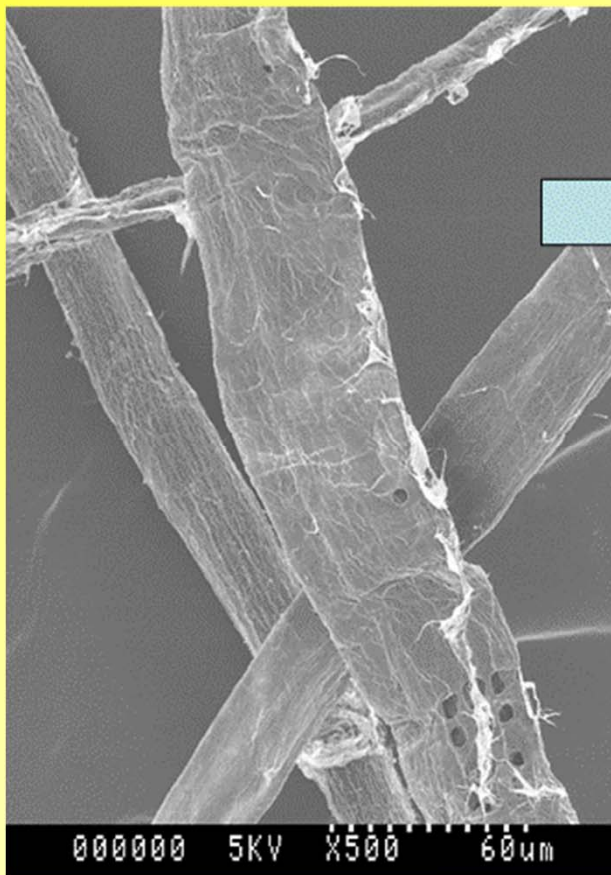
細胞壁構造



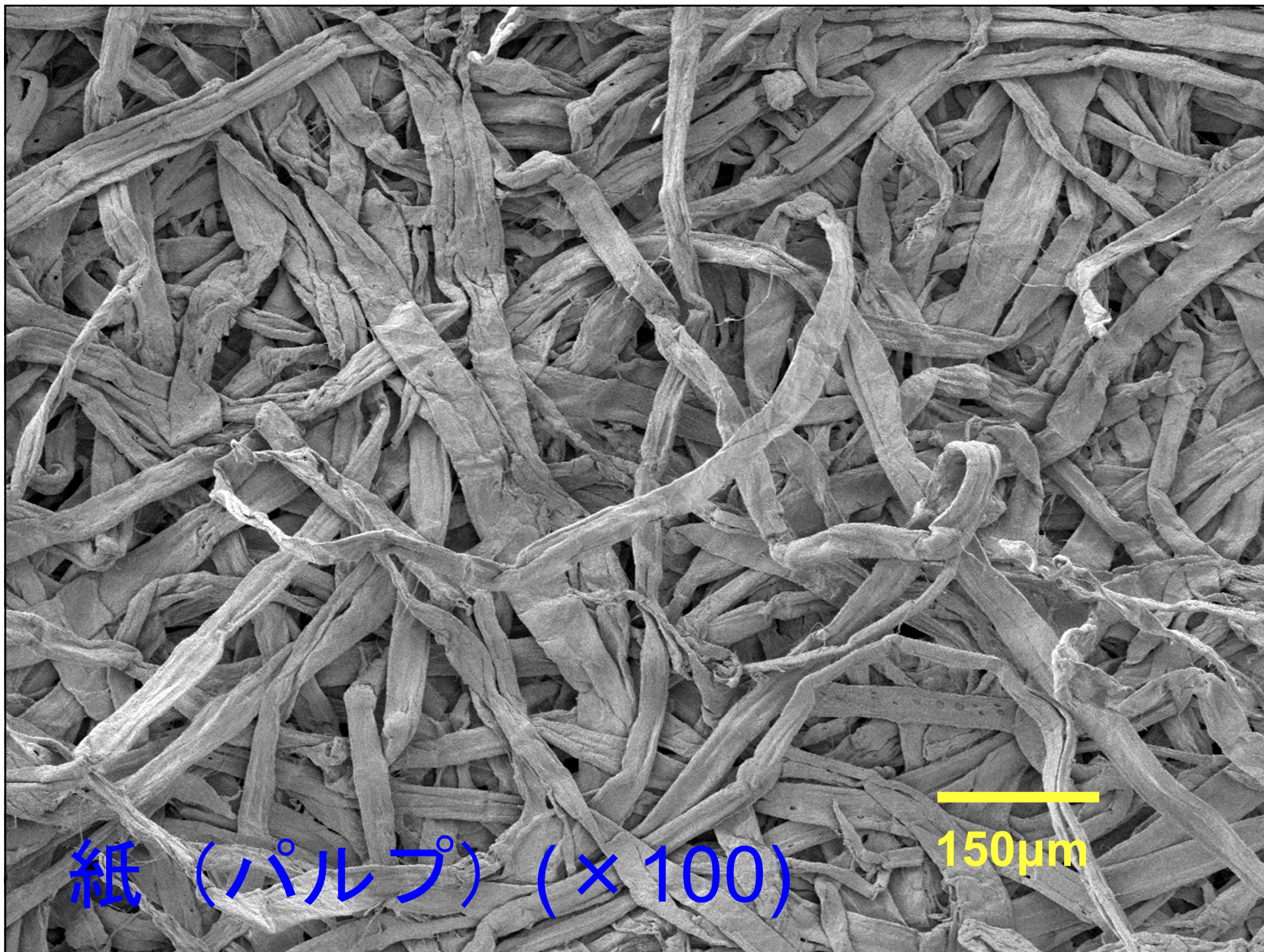
10-20nm
Nanofibers

ナノファイバー構造

木材繊維（パルプ）の観察



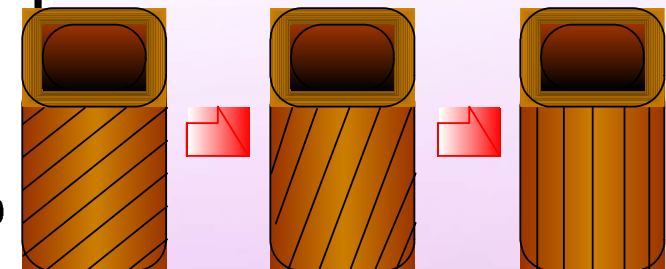
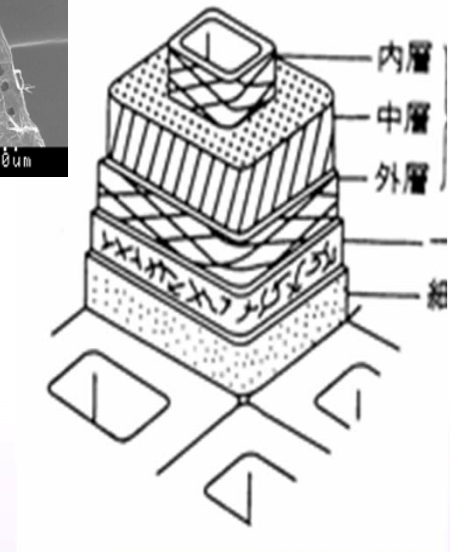
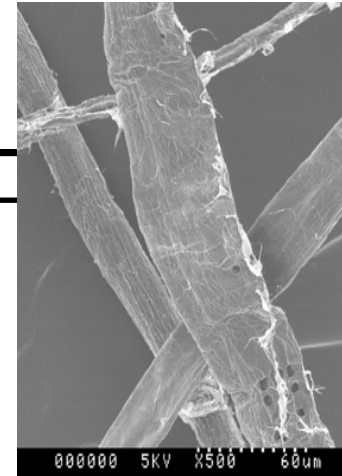
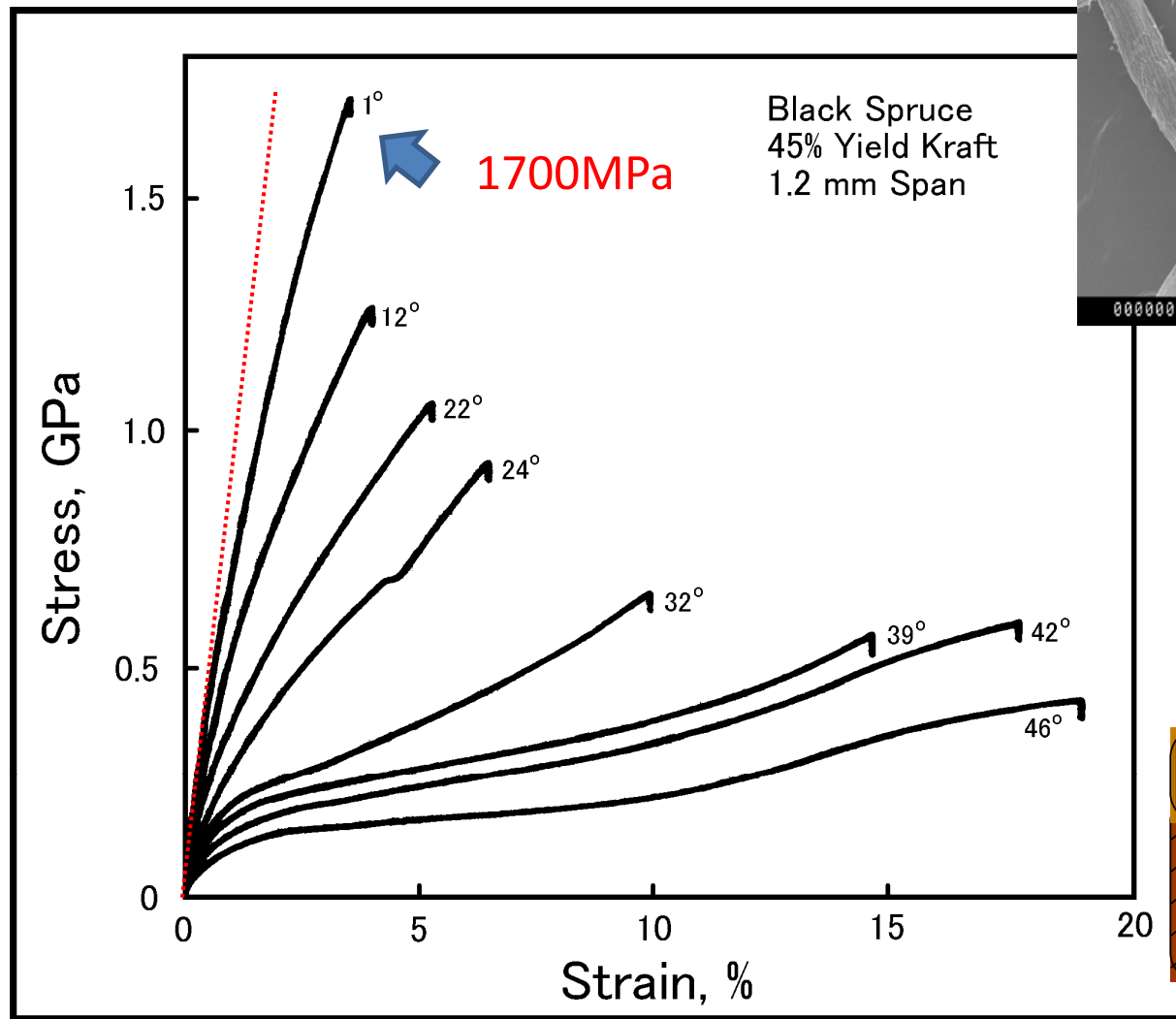
巾15nmの均一ナノファイバー！



紙 (パルプ) (× 100)

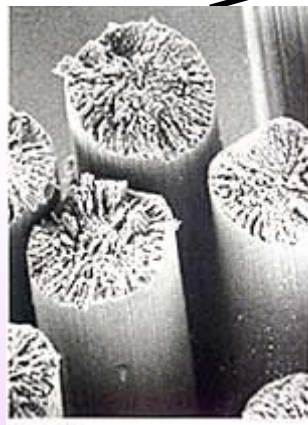
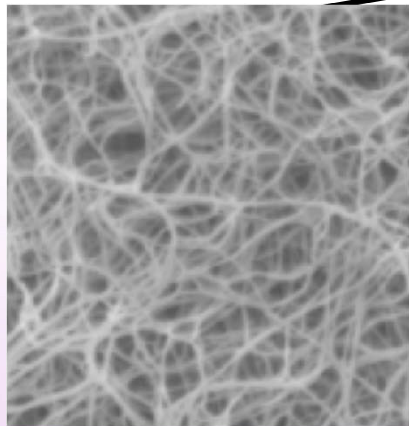
150μm

パルプの強度特性



樹脂複合材に用いられる繊維との比較

	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



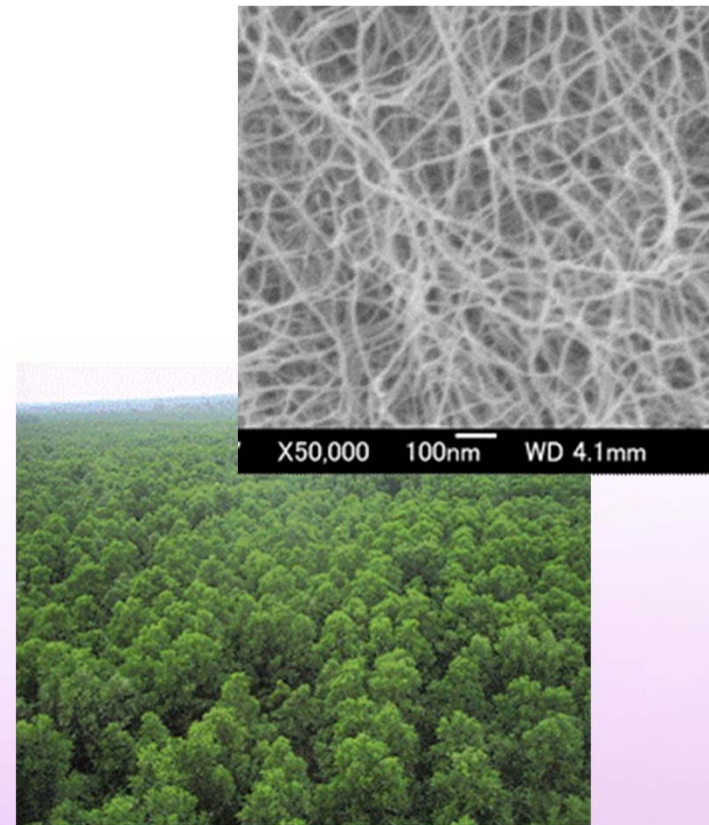
X1,500



リグノCNFは、ガラス繊維より軽く、また、強度、弾性率などの力学的性能はアラミド繊維と同程度ですが、ナノ繊維であるため比表面積が大きく、射出成形可能な短繊維強化樹脂複合材として比較した場合、炭素繊維やアラミド繊維、ガラス繊維に比べ高い補強性が期待できます。成形体の表面平滑性、精密加工性にも優れています。

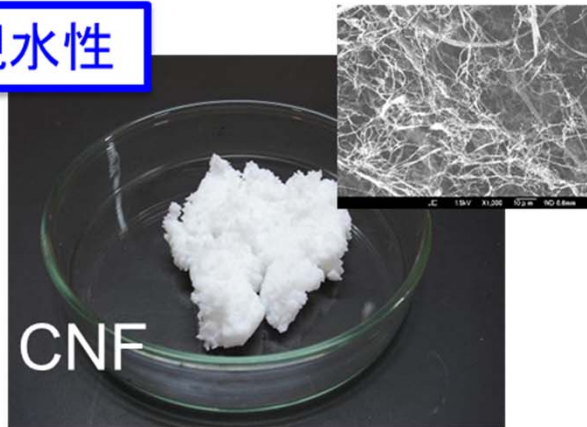
木質の本質：セルロースナノファイバー(CNF)

- 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°C~+200°C
 - 高熱伝導性:ガラス相当耐
 - 耐熱性:200°C付近から熱変性
→化学変性で250°C付近まで耐熱化

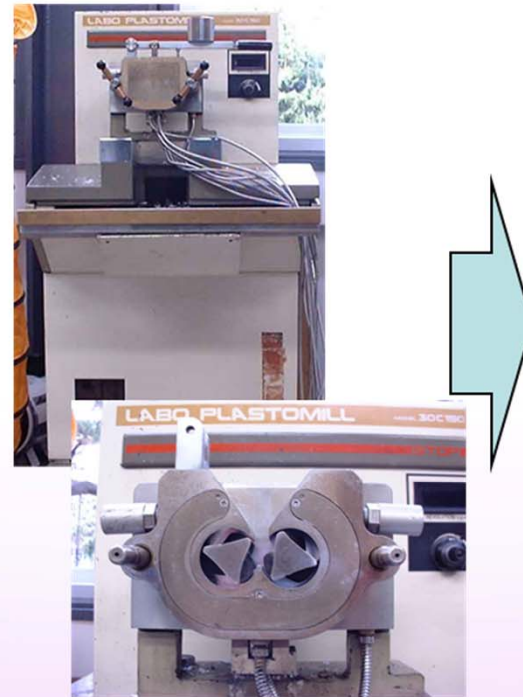


課題1: プラスチックとの相溶性

親水性



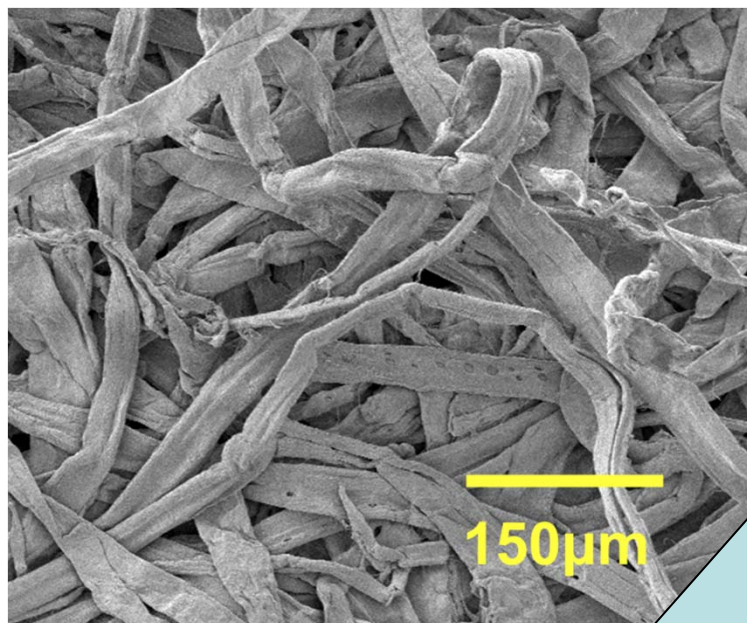
疎水性



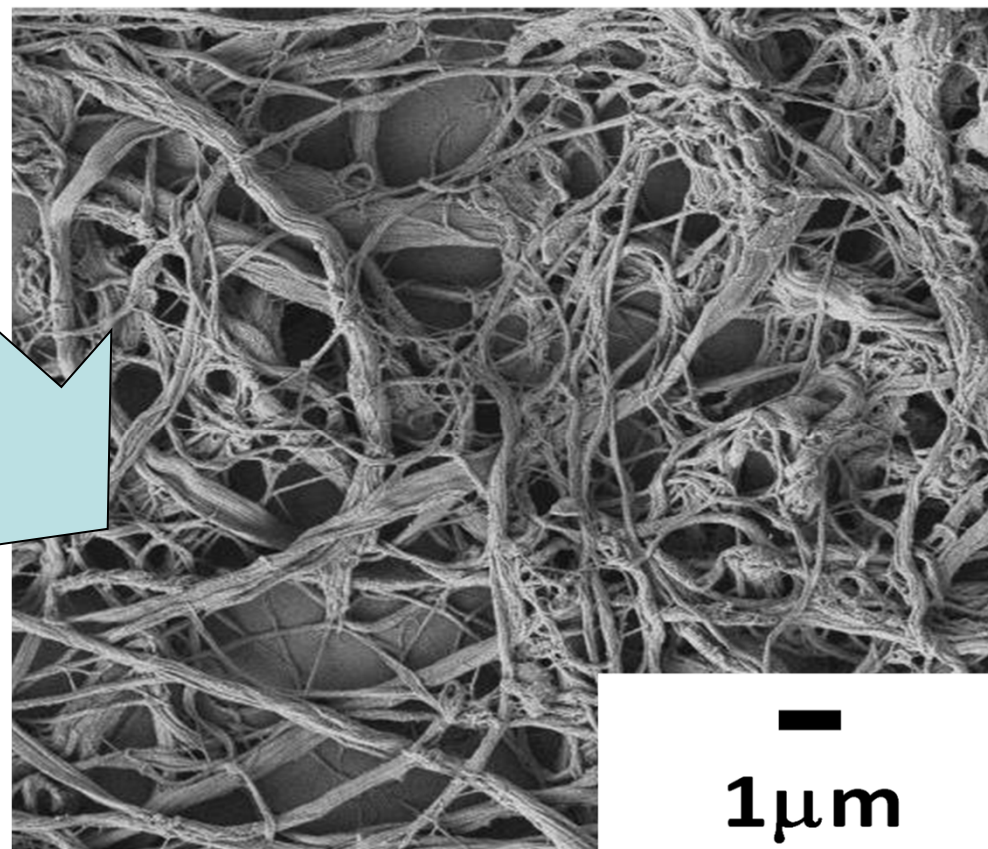
雪国

ラボプラストミルによる熔融混練 [PLA+CNF]

樹脂ペレットとCNF含水物を混合しながら乾燥・混練(2003)

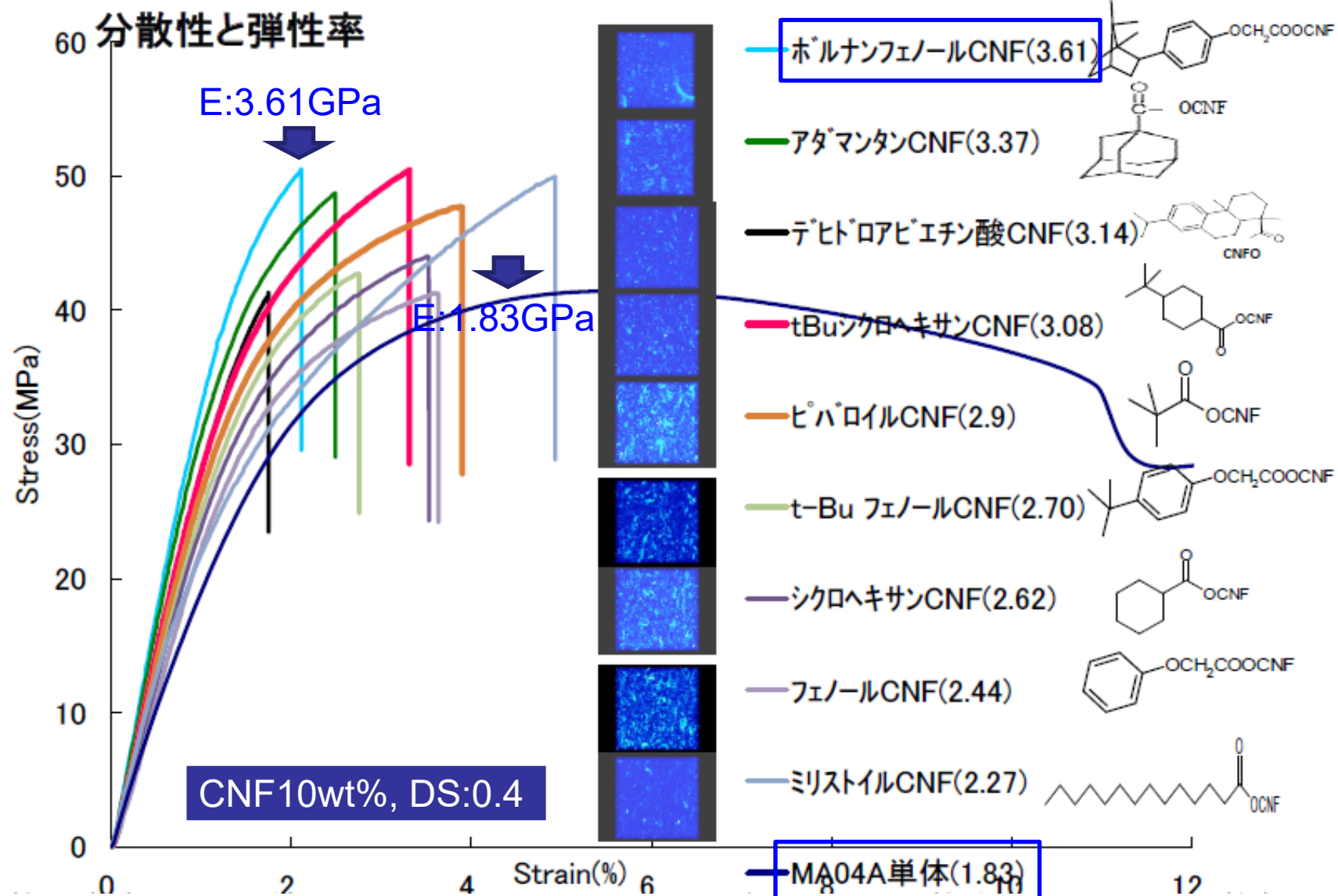


原料パルプ



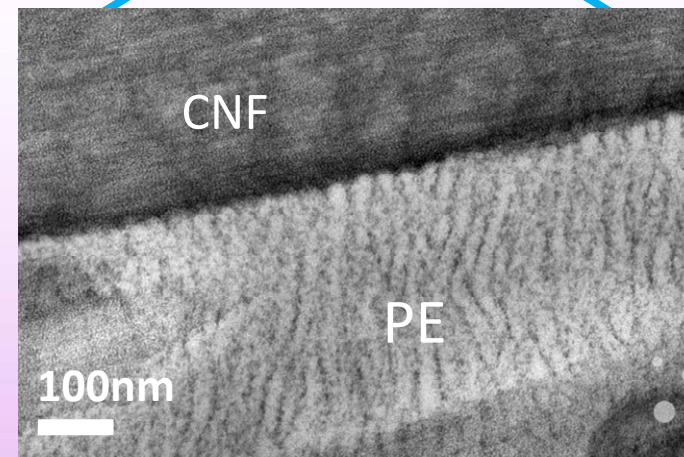
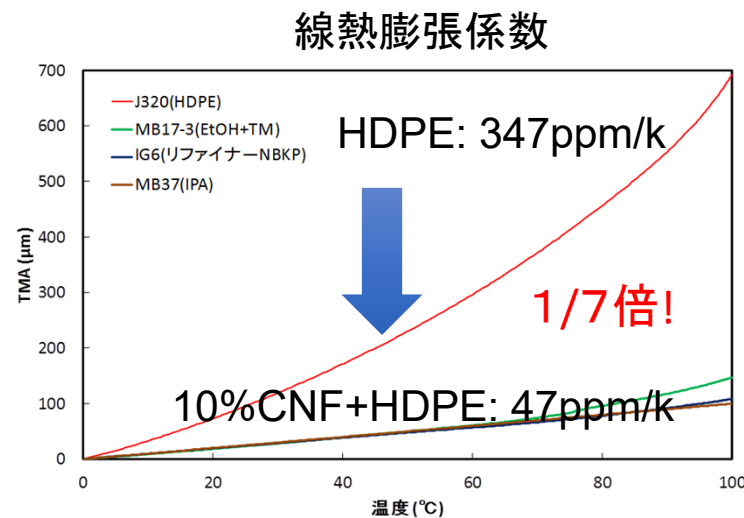
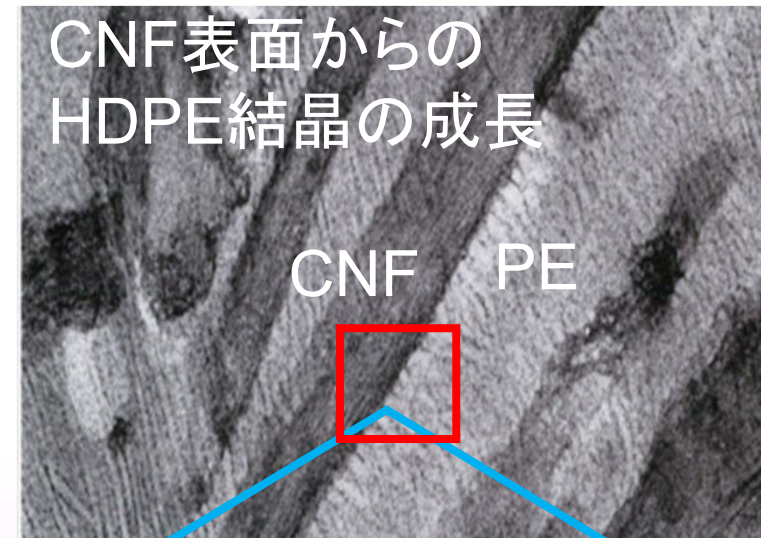
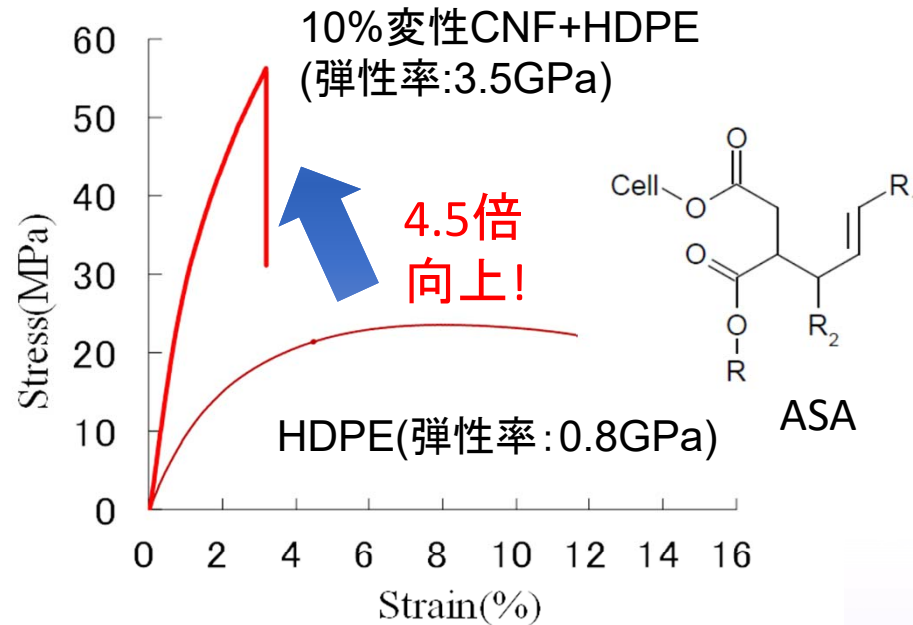
ビーズミル解繊CNF

化学修飾CNF10%/PP



ASA変性CNFによる熱可塑性樹脂ナノ構造の精密制御

NEDO GSCPJ 開発成果(2012)

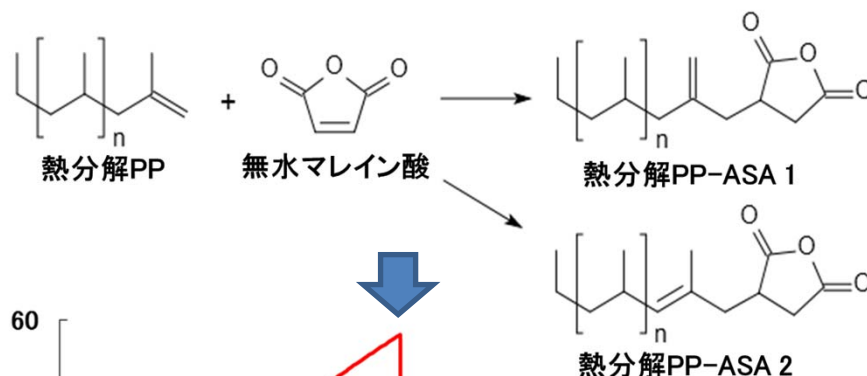


(by Dr. H. Sano, MCC)

NBKPベースのチャンピオンデータ: ホモPPに10%のCNF添加で弾性率が1.8倍

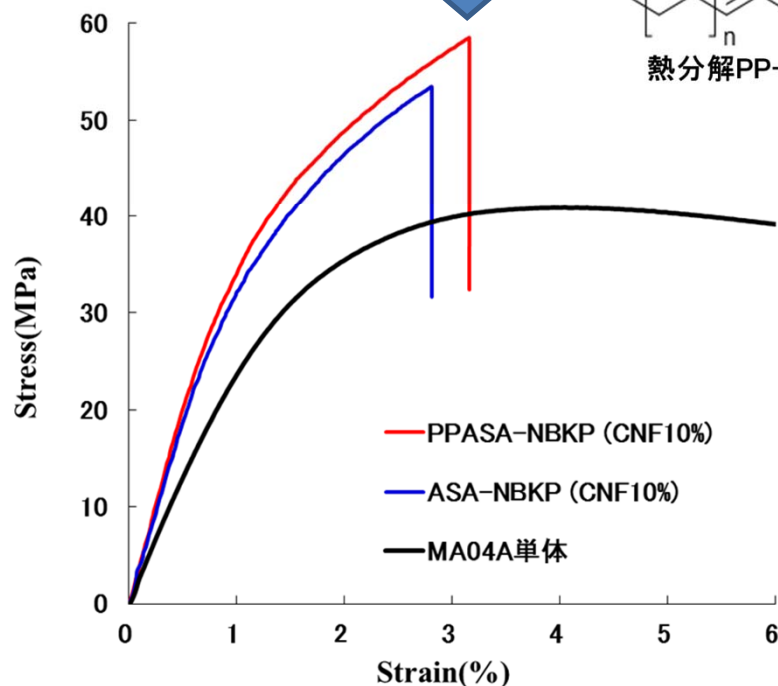
PP骨格を有するASA型変性剤

熱分解PPと無水マレイン酸を反応。PP骨格を有する変性剤(熱分解PP-ASA)を合成



PPの無水マレイン酸変性はアルケニルコハク酸(無水)になる

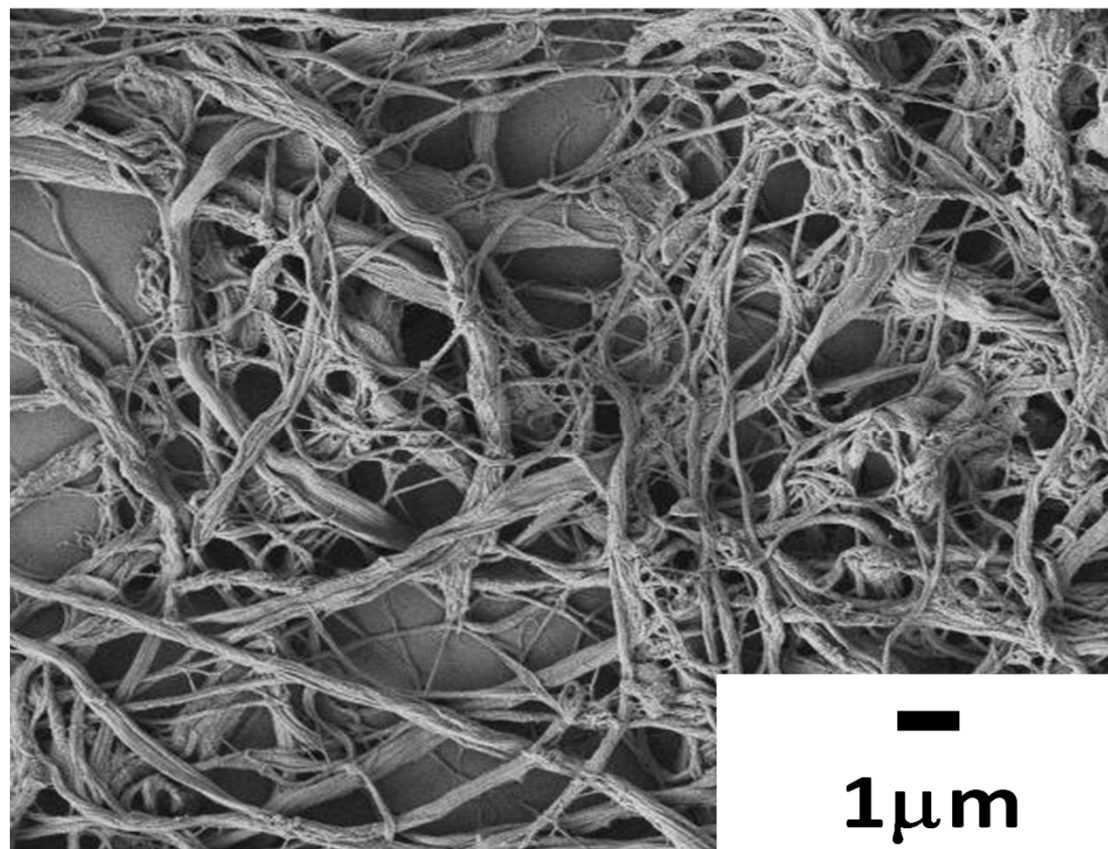
- ・平均分子量 360程度 (from NMR)
- ・アルキル鎖 C18~19程度



引張特性	MA04A 単体	PPASA- NBKP (CNF10%)	ASA- NBKP (CNF10%)
弾性率 (GPa)	1.83	3.85	3.54
強度(MPa)	41.0	58.1	53.2

DS=0.32 DS=0.36

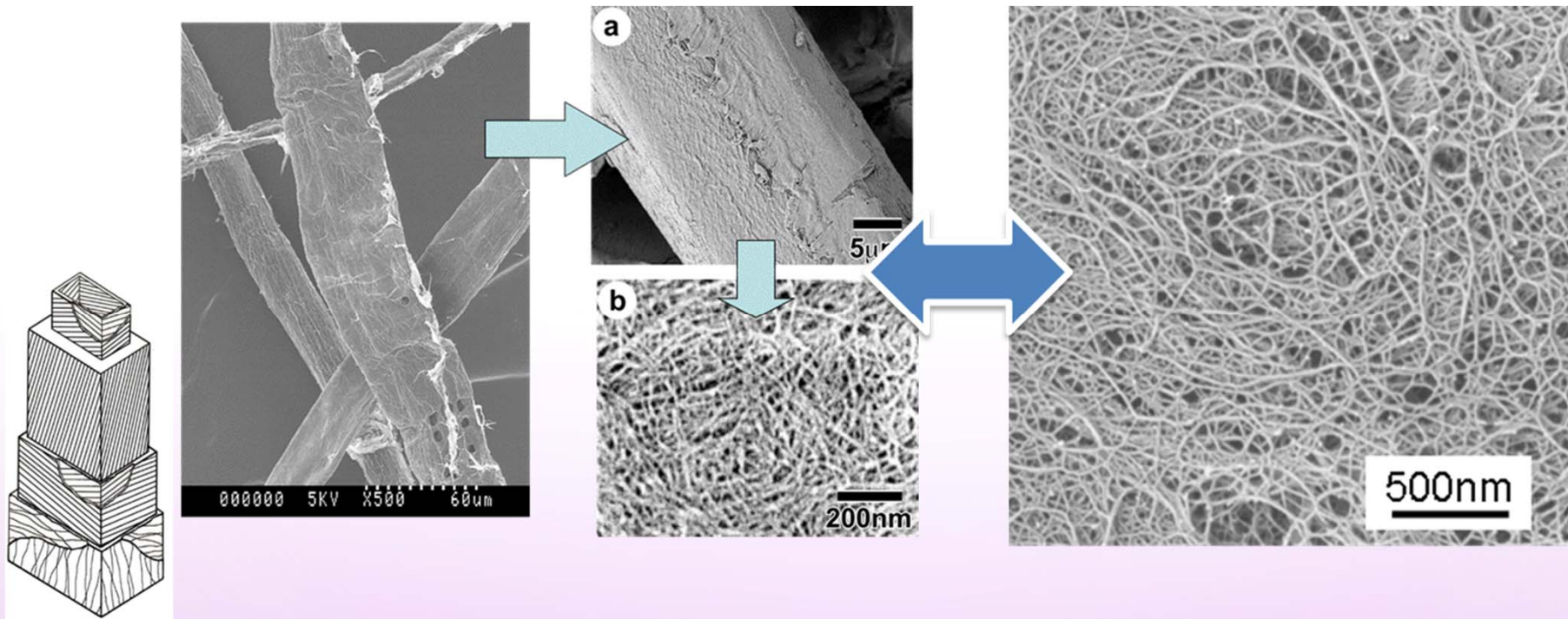
片岡、他 2013



ビーズミル解繊CNF

課題2: パルプのナノ化コスト

パルプ: ナノ繊維構造体



60-100円/kg

2千-1万円/kg



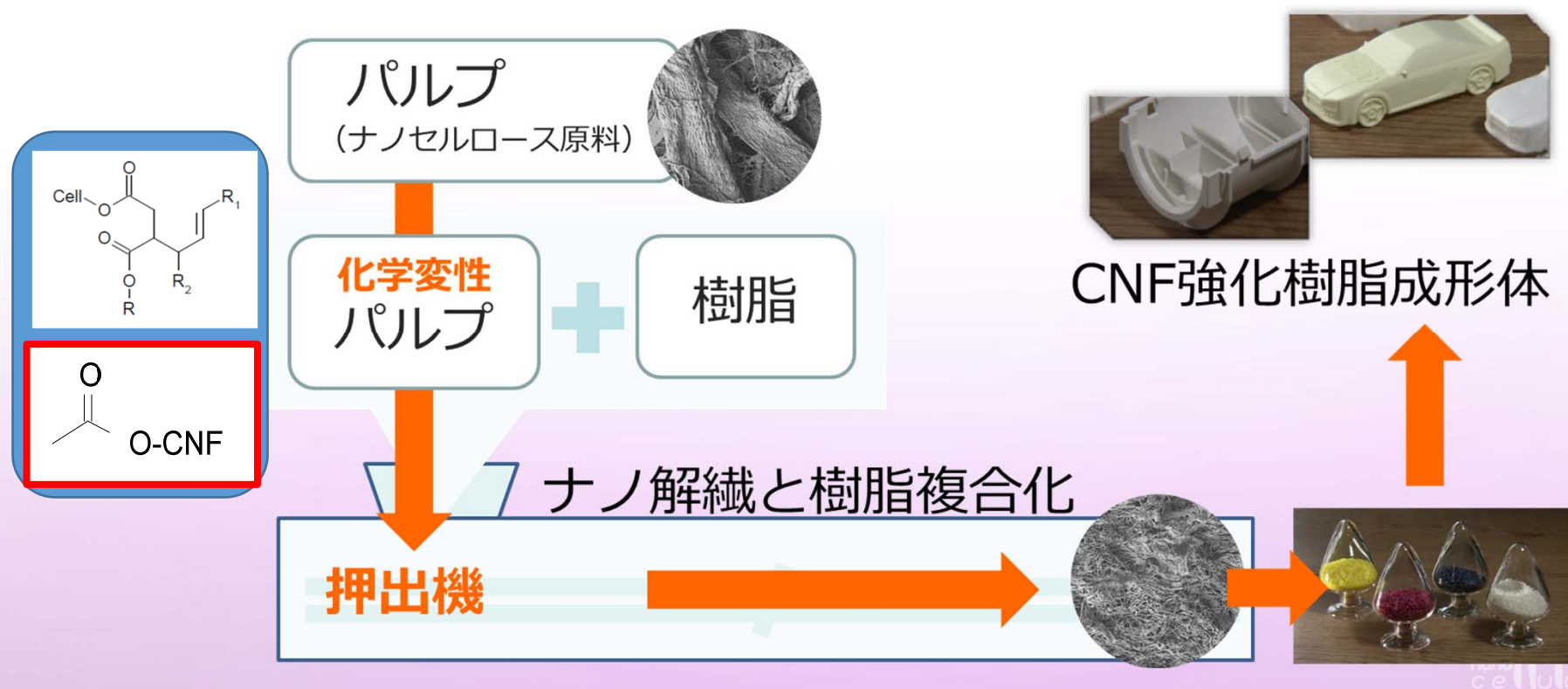
『パルプ直接混練法』“京都プロセス”



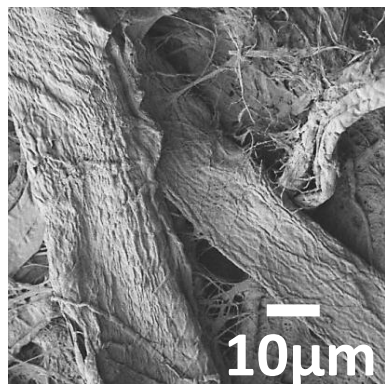
2012

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！



化学変性パルプ



樹脂

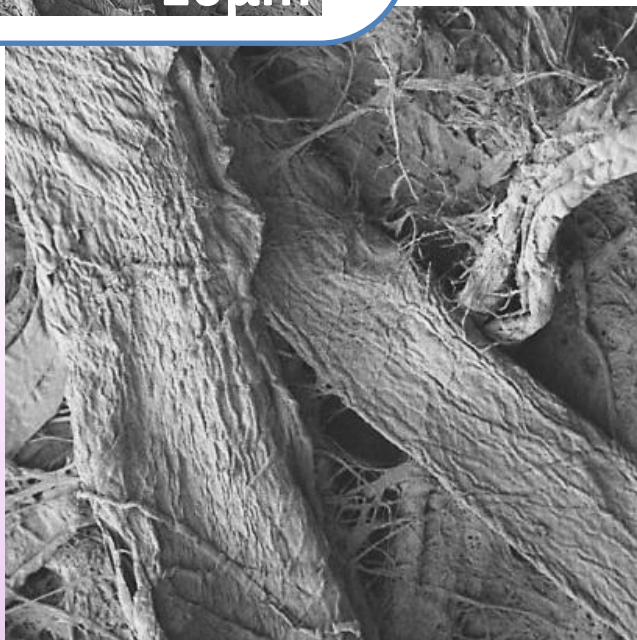
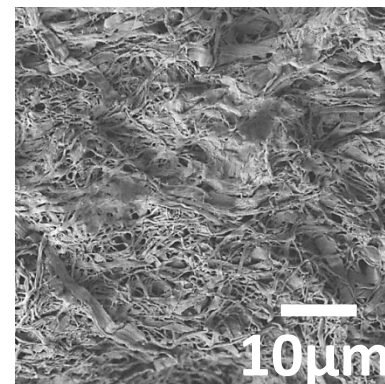
ナノ解繊

ナノ分散

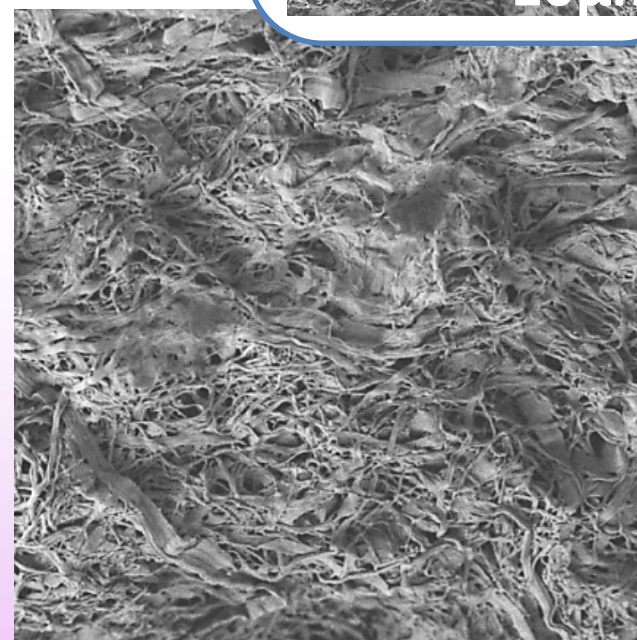
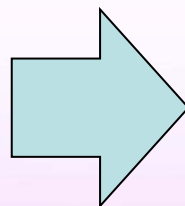
二軸押出機



CNF強化材料



パルプ中のCNFの全ての表面を疎水化！



成形品から樹脂を除去して観察

パルプのナノファイバー化

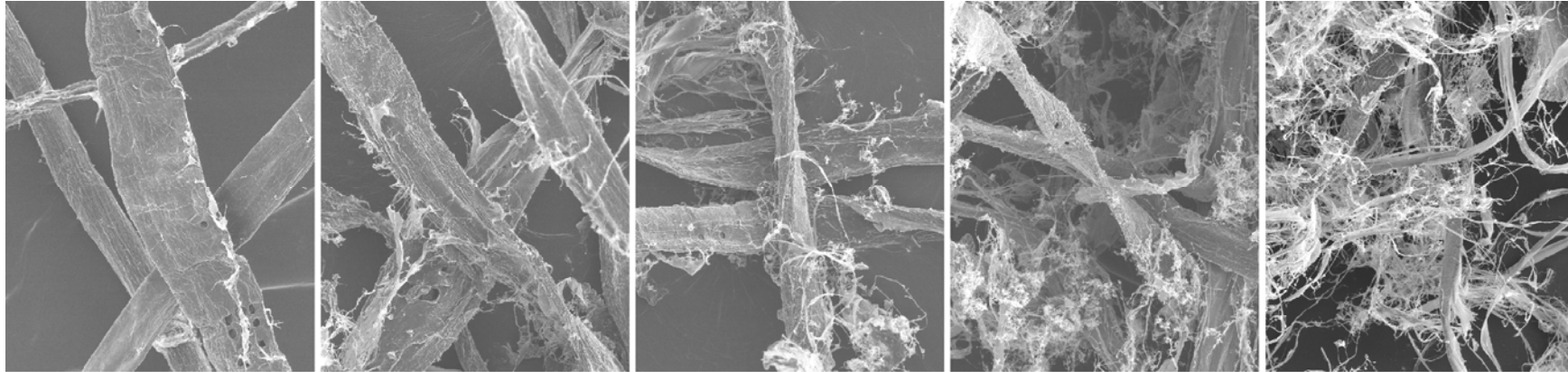
針葉樹
乾燥クラフトパルプ

リファイナー
2回

4回

8回

X500倍で観察
16回



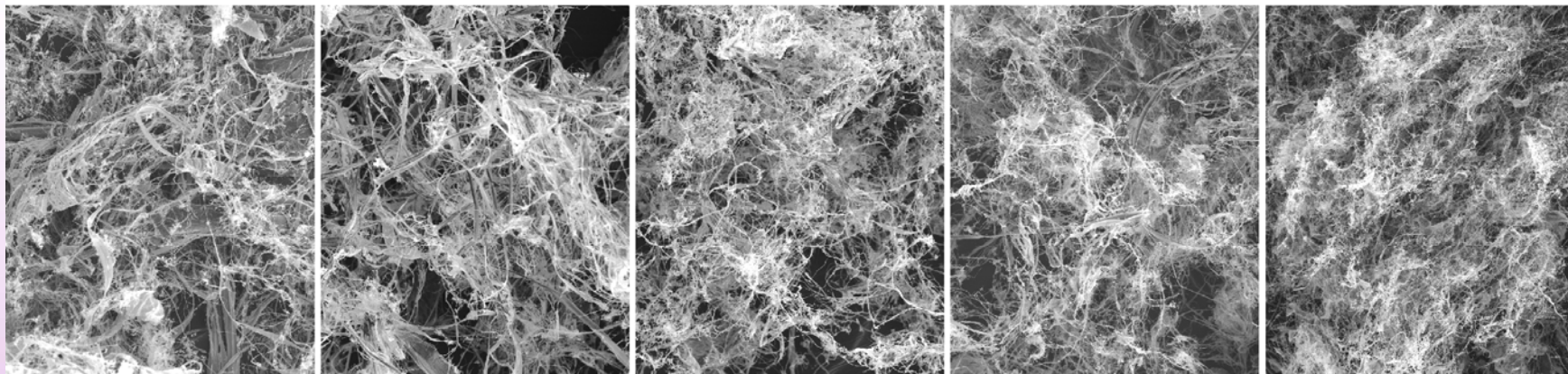
高圧ホモジナイザー
2回

30回

6回

14回

30回

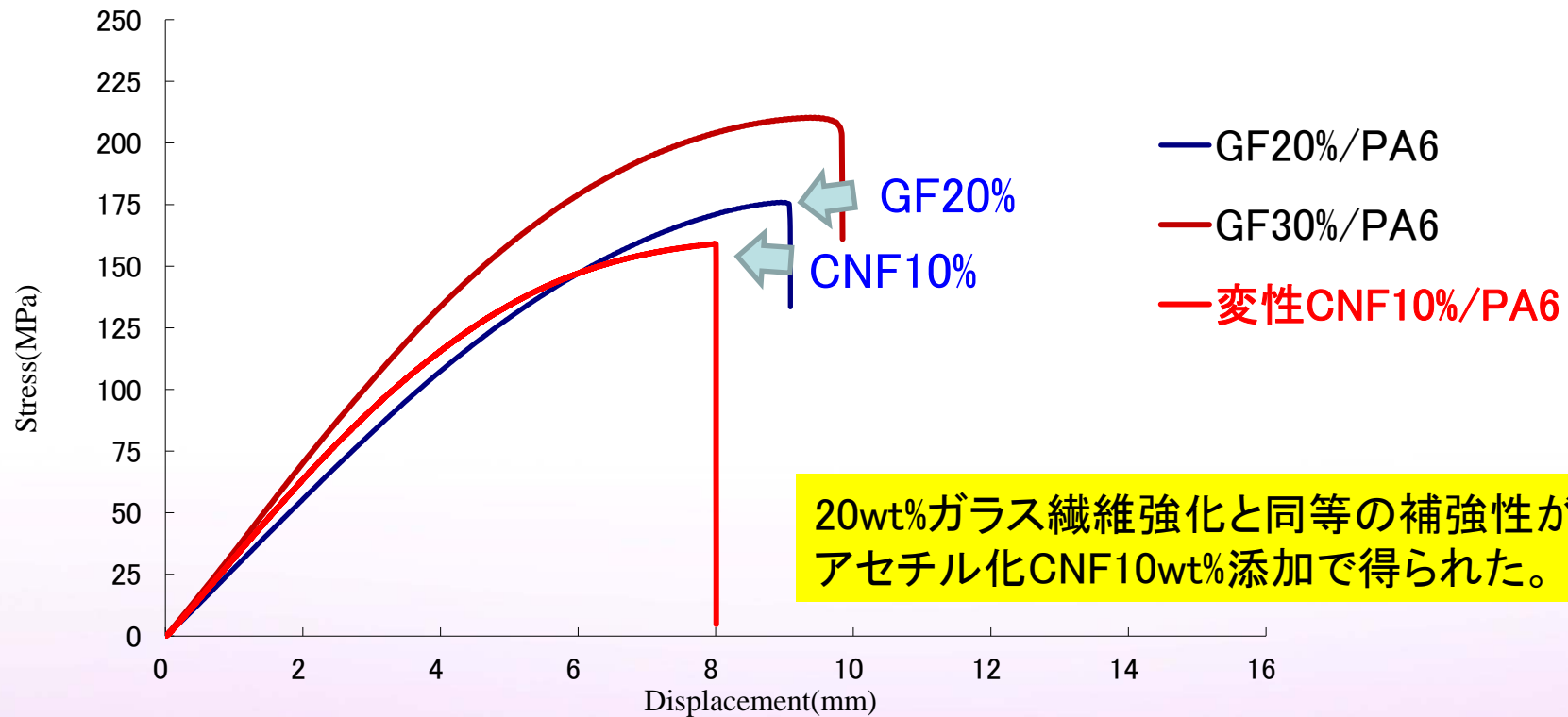


Ref. Nakagaito, A.N.; Yano, H. *Appl. Phys. A* 2004

パルプ水溶液での解繊の様子：
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になる。

市販繊維強化材料(PA系)との比較: 混練温度: 230°C

CNF10wt%(アセチル化)でガラス繊維20wt%品と同等の強度



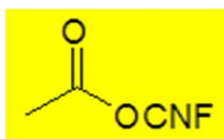
曲げ特性	PA6	GF20%/PA6	GF30%/PA6	CNF10%/PA6
弾性率 (GPa)	2.22	4.70	5.92	5.30
強度 (MPa)	91	175.7	210.8	160.0

京都プロセスによる様々な樹脂補強



10wt% CNF

化学変性：
アセチル化処理



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

<提供標準グレード>

1. 高耐熱用途: CNF強化PA6

密度: 1.15-1.20g/cm³, E: 4.5-5GPa, 曲げ強度: 150-160MPa, Charpy: 2-4kJ/m², CTE 30-40ppm/K

2. 自動車・家電・建築用汎用プラスチック: CNF強化PP

①高弾性グレード

密度: 0.95-1.1g/cm³, E: 3.5-4.5GPa, 曲げ強度: 60-90MPa, Charpy: 2-4kJ/m², CTE 20-50ppm/K

②耐衝撃・低線熱膨張グレード

密度: 0.95-1.0g/cm³, E: 1.8-2.0GPa, 曲げ強度: 40-50MPa, Charpy: 8-10kJ/m², CTE 20-50ppm/K

③高耐衝撃・超低線熱膨張グレード → 発泡で剛性を上げて利用

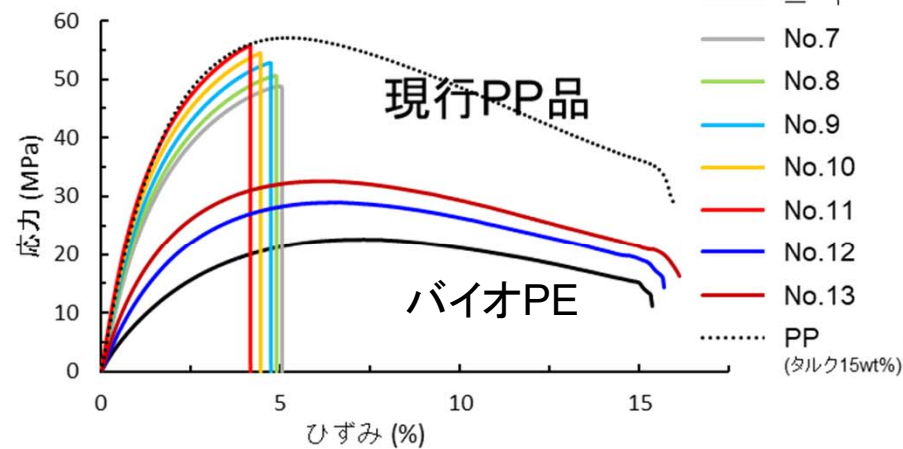
密度: 0.95-1.0g/cm³, E: 1.0-1.2GPa, 曲げ強度: 30-40MPa, Charpy: 12-20kJ/m², CTE 20-30ppm/K

3. 低GHG材料・バイオエコノミー: CNF強化バイオPE

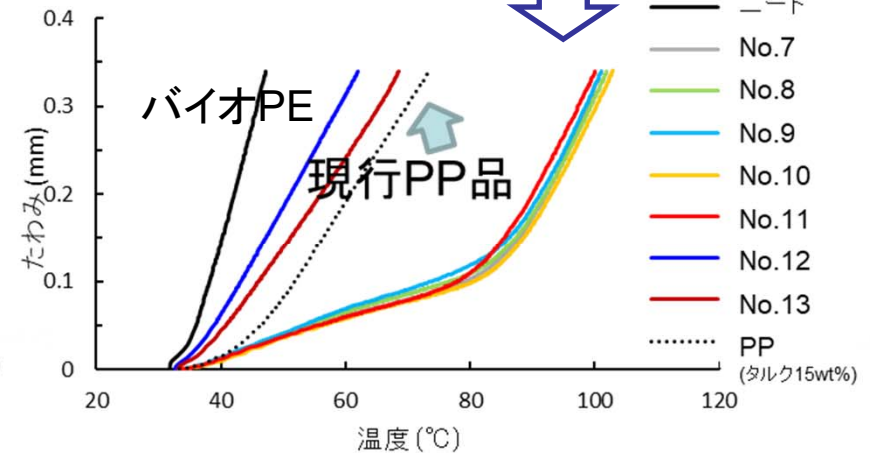
CNF強化バイオPE:オールバイオ

PEでも高い耐熱性

応力-ひずみ曲線



温度-変位曲線(高荷重:1.80 MPa)

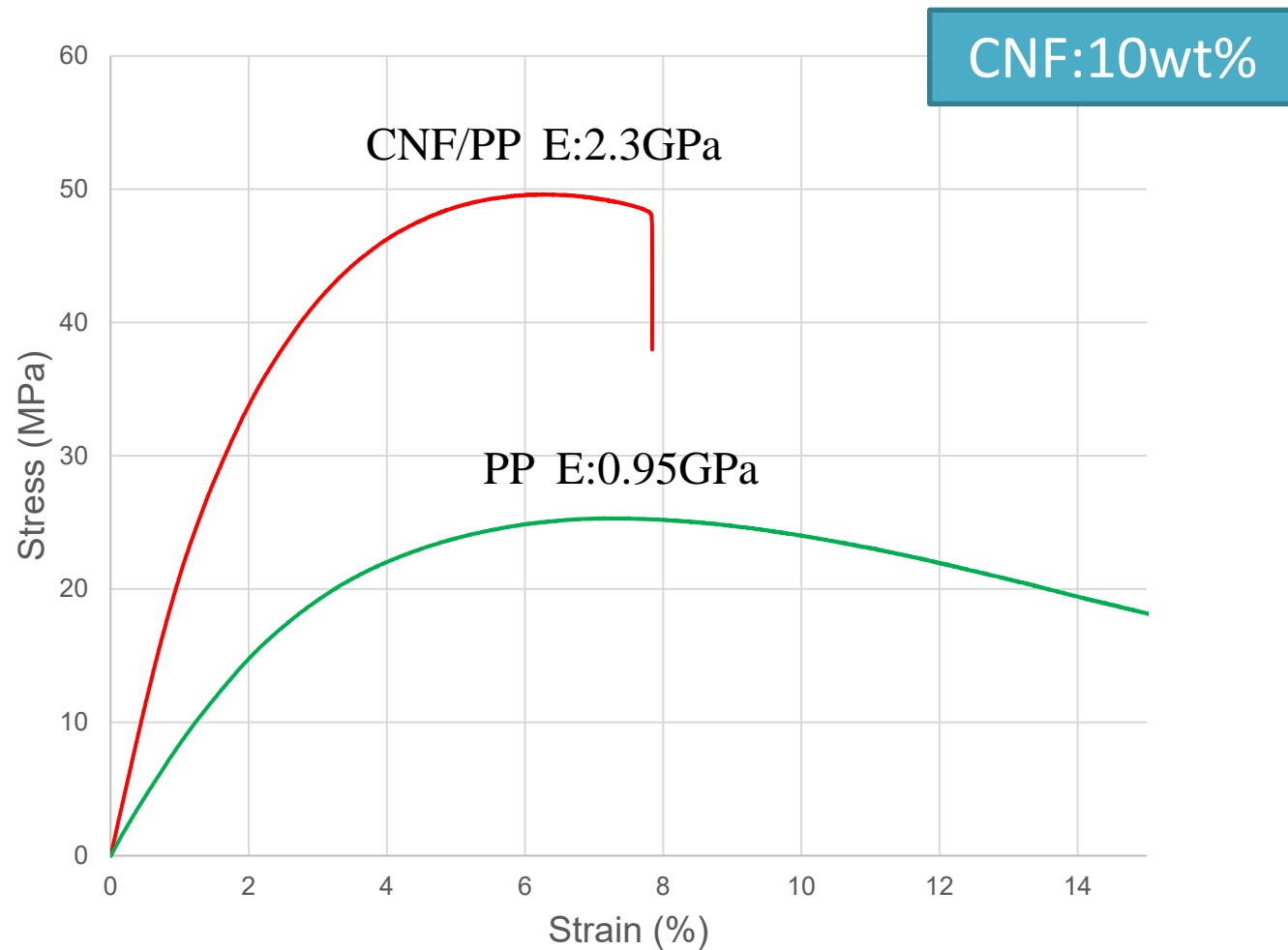


No.	パルプ 変性度 (DS)	CNF濃度 (wt%)	タルク濃度 (wt%)	弾性率 (MPa)	曲げ強度 (MPa)	衝撃強度 (kJ/m ²)		線熱膨張率* (ppm/ K)	荷重たわみ温度(°C)	
						Izod	シャルピー		0.45 MPa	1.80 MPa
0	-	0	0	1108	22.5	3.61	3.34	131.8	84.3	47.1
7	0.9	10	0	2716	48.5	2.54	2.28	55.9	128	101
現行同等タルクPP品		0	15	3450	56.2	3.52	4.48	47.2	134	73.5

*MD方向、評価温度範囲 10-30°C

CNF/PP(Recycle PP)

□ 応力-ひずみ曲線(曲げ試験)



NEDO人材育成講座用のデータ

MBと希釈PPの混合比を変えて CNF基準で10%、8%、5%、3%の4水準を作りデータを比較。

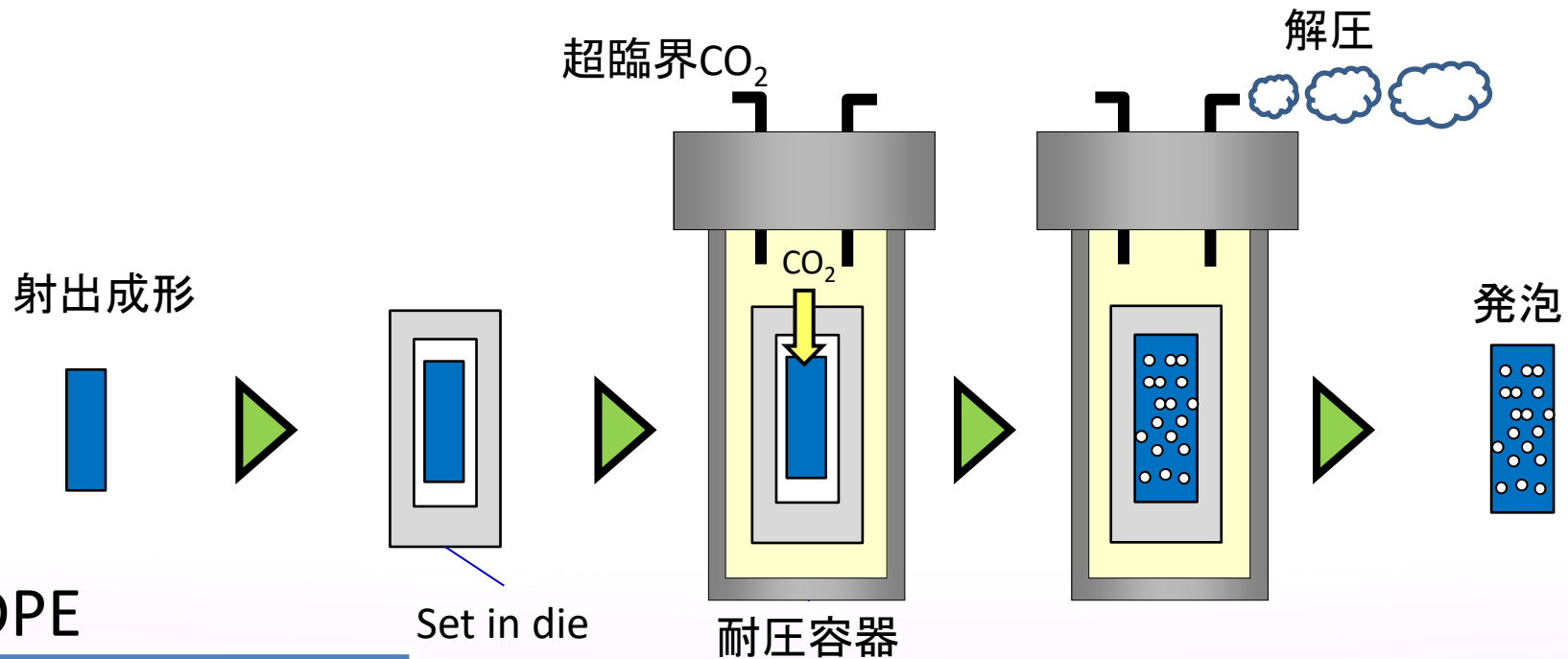
希釈PPには高弾性・高耐衝撃の市販PPを使用。

使用MB：DS=0.80

希釈PP：高弾性・高耐衝撃グレード

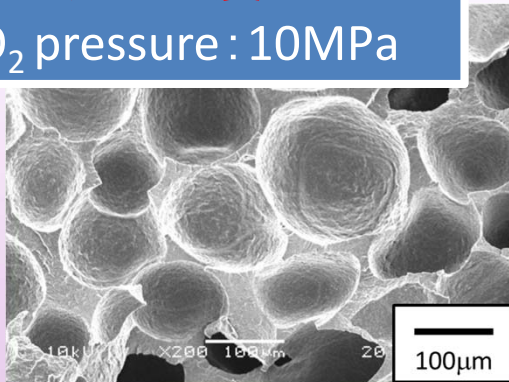
CNF	弾性率 [GPa]	強度 [MPa]	歪み [%]	シャルピー 4J [kJ/m ²]	CTE 40-80°C [ppm/K]
① 10%	3.56	62.1	6.16	2.81	15.0
② 8%	3.00	56.1	6.56	3.06	19.5
③ 5%	2.56	47.7	NB	3.93	31.0
④ 3%	2.30	42.9	NB	5.14	62.5
⑤PP	2.07	33.9	NB	43.7	81.2

発泡:超臨界発泡、CNF強化 PA6/PP/HDPE

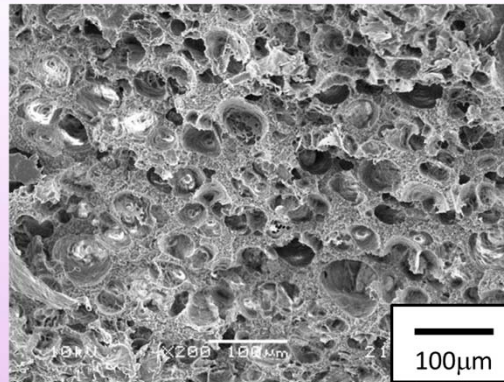


HDPE

発泡成形温度.:125°C
CO₂ pressure: 10MPa



HDPE foam
(SG:0.46)

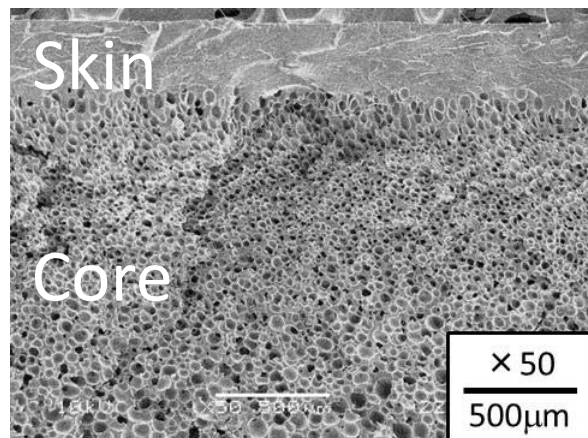


Treated CNF/HDPE foam
(SG:0.44、CNF:10%)

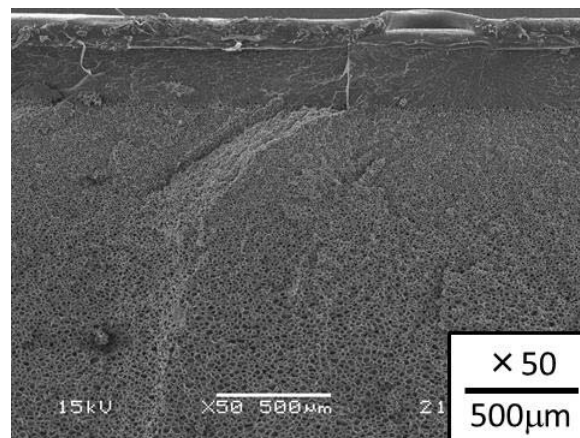


伊藤ら, 2012

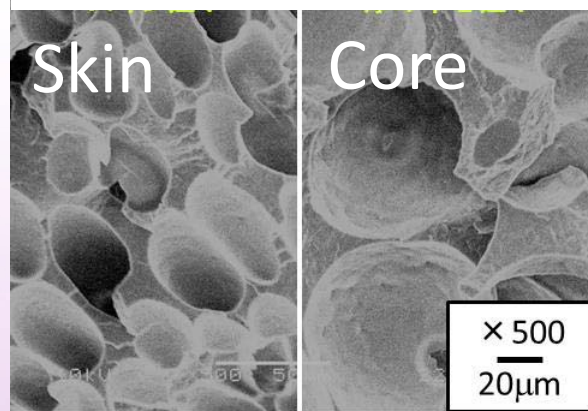
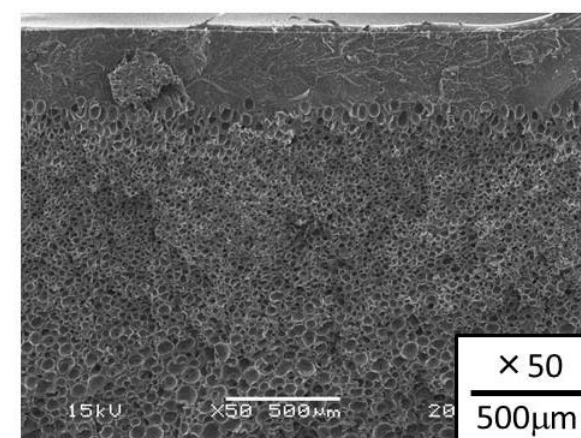
PA6



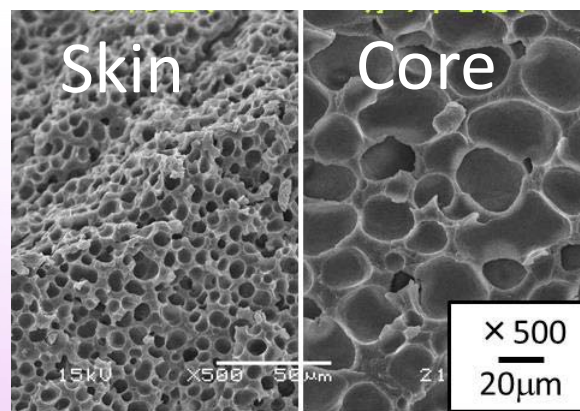
CNF/PA6



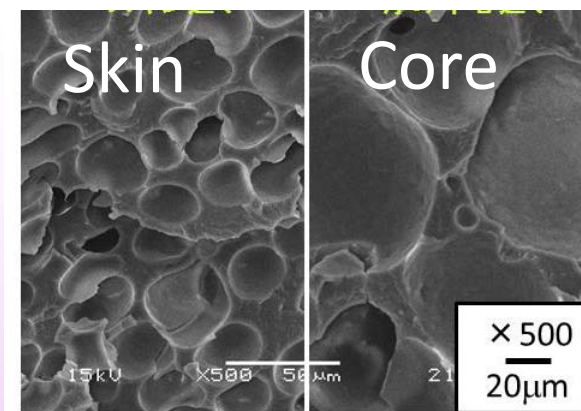
無機フィラー/PA6



PA6 2.5times



Ac-CNF5% 2.5times



Inorganic filler 5% 2.5times

伊藤ら, 2016

PA6 エンジンカバー, 280°Cで発泡成形



CNF5%, foamed PA6

GF30% solid PA6

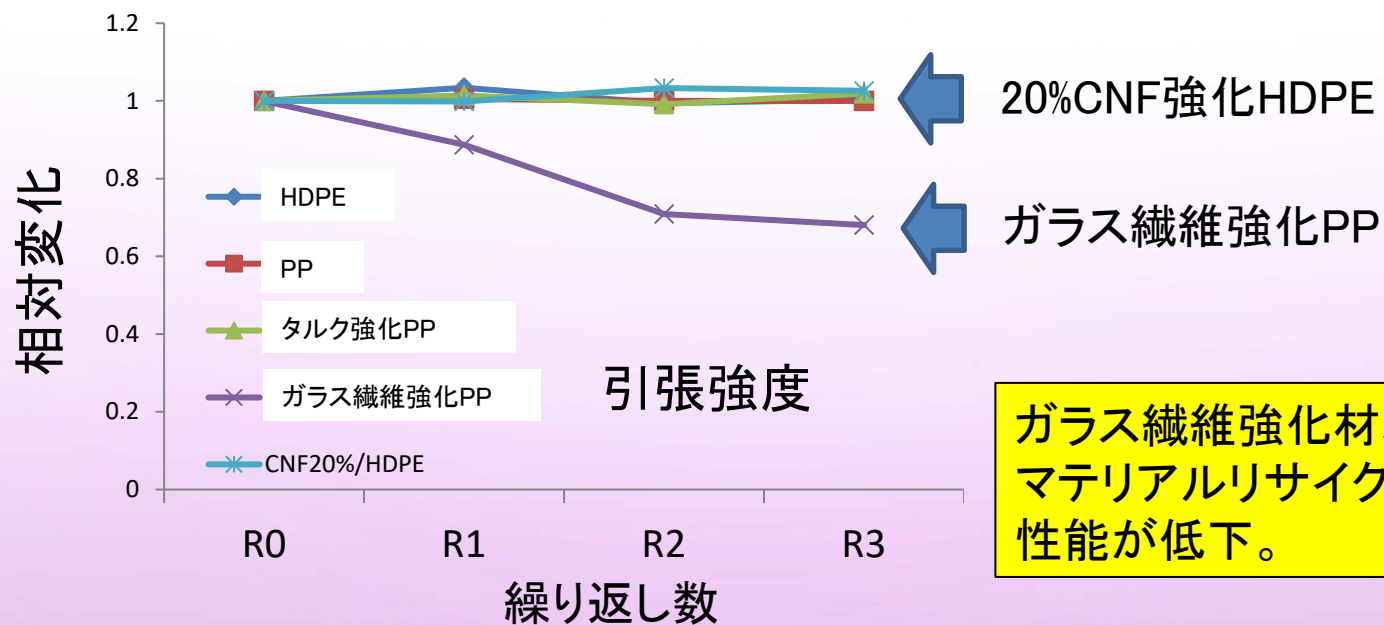
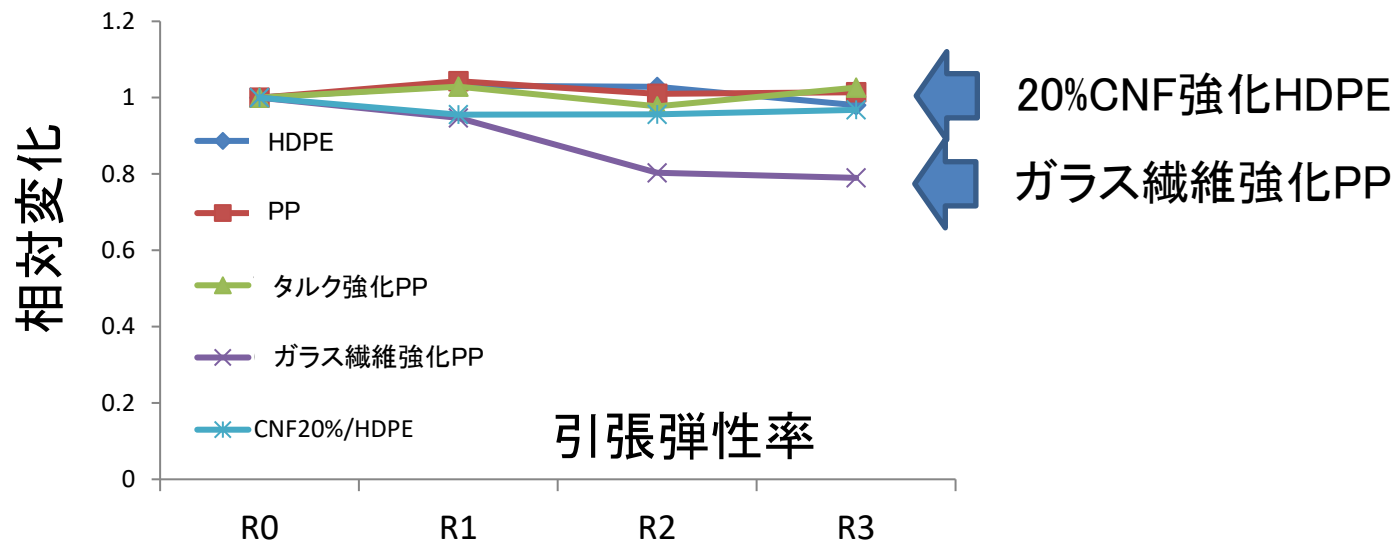
4.6 mm (二倍発泡) ... 厚さ ... 2.75 mm

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

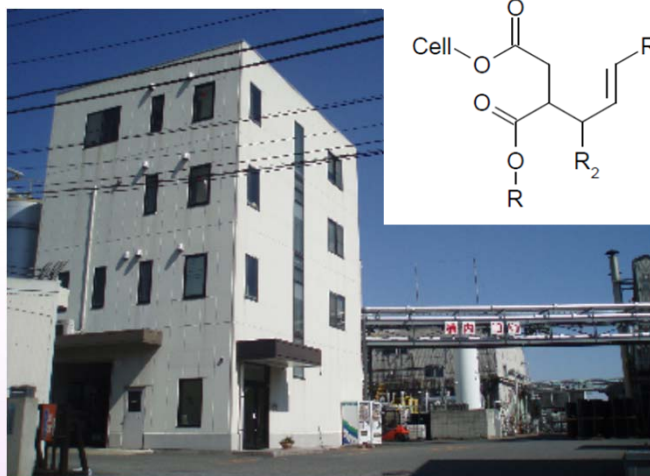
リサイクル性評価：成形→粉砕→成形



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

疎水化変性CNF 世界初の商用化

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



星光PMC STARCEL®



京都プロセス

世界初！次世代高機能素材「セルロースナノファイバー」を
ミッドソールに活用したシューズを商品化

高機能ランニングシューズ「GEL-KAYANO 25（ゲルカヤノ 25）」

GEL—
KAYANO
—25

PROTECTION PERFECTED



asics
I MOVE ME™

200万足/年

2018年6月1日10時 プレスリリース

採用・販売実績例



2018年より **700万足** 以上の販売実績





環境省NCVプロジェクト概要

(NCV : Nano Cellulose Vehicle)



期間

平成28年度～平成31年度（令和元年度）
コンソーシアム設立：平成28年10月26日

内容

二酸化炭素削減を目的とし、セルロースナノファイバー（CNF）を複合化した樹脂材料について材料～自動車など最終製品までの一連の流れを俯瞰した評価を実施。

参画機関（22機関）

* H29年度から参画

* * H30年度から参画

京都大学、サステナブル経営推進機構、京都市産業技術研究所、金沢工業大学
名古屋工業大学、秋田県立大学、昭和丸筒／昭和プロダクツ
利昌工業、イノアックコーポレーション、キョーラク
三和化工、ダイキョーニシカワ、マクセル、デンソー、トヨタ紡織
トヨタカスタマイジング&ディベロップメント、アイシン精機*、東京大学
産業技術総合研究所、宇部興産**、トヨタ自動車東日本**



環境省

Ministry of the Environment

NCV Nano Cellulose Vehicle プロジェクト
参画機関・企業



京都大学

KYOTO UNIVERSITY



京都市産業技術研究所



宇部興産株式会社

株式会社 昭和丸筒

昭和プロダクツ 株式会社



国立大学法人 名古屋工業大学

RISHO



秋田県立大学

INOAC

KYORAKU



ダイキョーニシカワ株式会社



三和化工株式会社
SANYO KAKO CO., LTD.

maxell

30 AISIN

DENSO
Crafting the Core



トヨタ紡織株式会社
TOYOTA BOSHOKU CORPORATION



トヨタ自動車東日本
TOYOTA MOTOR EAST JAPAN



金沢工業大学



TOYOTA
CUSTOMIZING &
DEVELOPMENT



東京大学
THE UNIVERSITY OF TOKYO



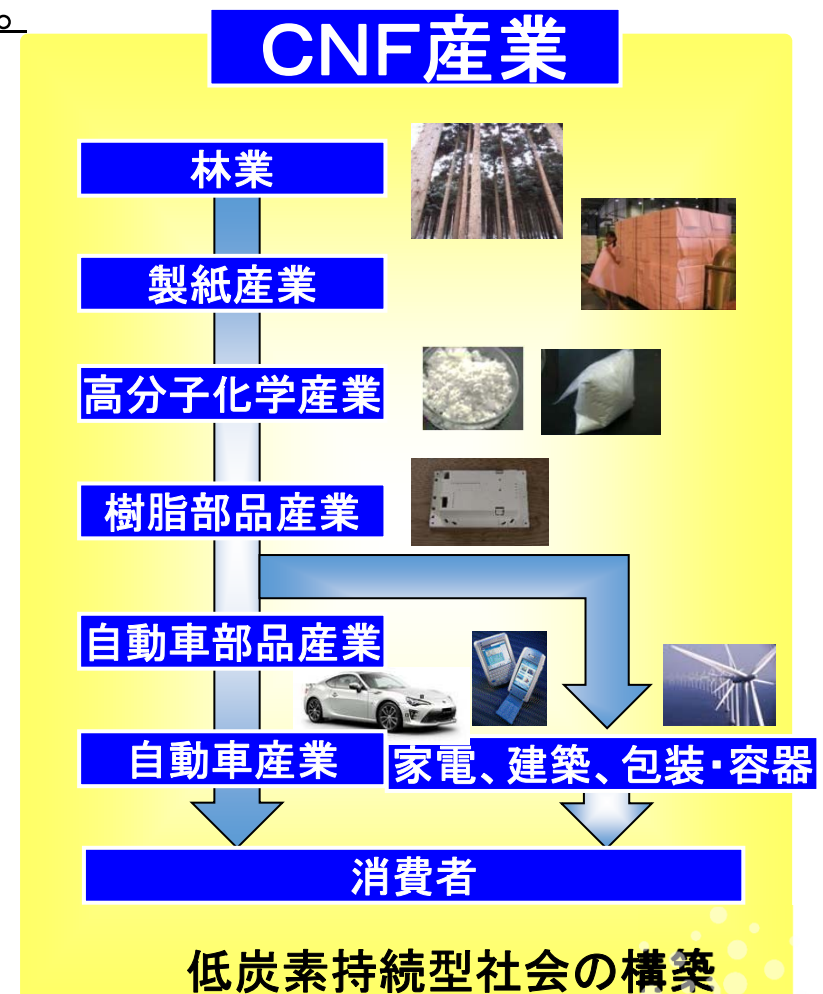
産総研
技術社会へ Integration for Innovation



一般社団法人
サンプラステナブル経営推進機構
SUMPO 30

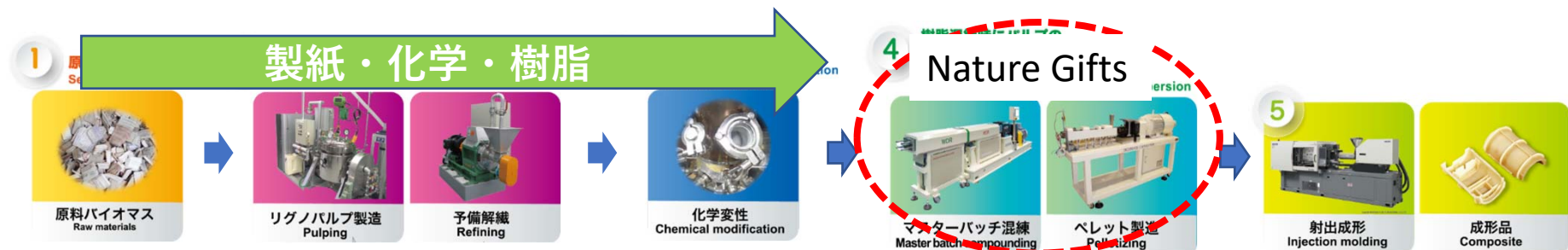
21世紀のモノづくりはベジタリアン

未来の社会では、植物材料を当たり前のようにクルマや建築資材、家電に使って行きます。
石油資源由来のプラスチック素材だけでなく、
鋼鉄もガラスもCO2排出の少ない高性能の植物資源材料に代わります。
その様な次世代の脱炭素社会におけるモノづくりをNCVは具体的に示しています。



Nature Gifts（京都大学・ヘキサケミカル共同）：9/10設立

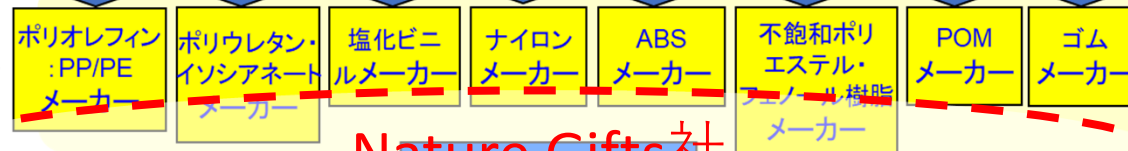
製紙会社・化学・樹脂会社と成形加工会社を繋ぐアンテナショップ



何千種類とあるプラスチックについて、用途・部材に応じたCNFの変性やプラスチックの選択、添加剤などの開発が必要。

5－10年

製紙会社・化学会社：変性パルプの製造・販売



Nature Gifts社

自動車材料
メーカー

軽量で強いボディ材料。燃費向上



家電品
メーカー

耐衝撃に優れリサイクル容易な軽量筐体材料



建材メーカー

高強度でリサイクル可能な軽量建築材料



包装・容器
メーカー

ガスバリア性、耐衝撃性に優れ、環境に優しい軽量容器



ここを繋ぐOI



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。

ご清聴ありがとうございました。