

Utilization of light weight, high strength and low thermal expansion cellulose nanofibers in space*

Hiroyuki Yano and Masaya Nogi

Research Institute for Sustainable Humanosphere, Kyoto University

Gokasho, Uji, Kyoto 611-0011

Abstract

The plant cell wall consists of a 10nm wide by 10nm thick nanofiber called a cellulose microfibril bundle. Since nanofibers are bundles of semi-crystalline extended cellulose chains, their thermal expansion is as low as that of quartz whilst their strength is five times that of steel. However, the industrial utilization of nanofibers is presently quite limited despite their being the most abundant biomass resource on earth. In our laboratory, we are developing high strength and low thermal expansion transparent nanocomposites based on nanofibers for use in automobiles, buildings, portable computers, medical equipment and many other products. In this paper, after reviewing the production of cellulose nanofibers from plant resources such as wood and their utilization as a reinforcement of composites, the potential of cellulose nanofibers sheets as a substrate of primary mirror of solar power station is discussed.

* Presented at the Twelfth SPS Symposium, 13-14 November, 2009

軽量・高強度・低熱膨張セルロースナノファイバーの宇宙空間利用について^{注1}

矢野 浩之, 能木 雅也 (京大大学生存圏研究所)

611-0011 京都府宇治市五ヶ庄

yano@rish.kyoto-u.ac.jp

要旨：. セルロースナノファイバーはすべての植物細胞の基本骨格物質で、軽量（密度 1.5g/cm³）でアラミド繊維と同等の強度(3GPa)、弾性率(140GPa)を有する、幅 4–20nm のスーパーナノファイバーである。線熱膨張係数が石英ガラス並に低く、また、-200℃～+200℃の範囲において弾性率がほとんど変化しない。部材の軽量化は移動体の燃費向上において不可欠であり、それは特に宇宙構造体において重要である。本発表では、セルロースナノファイバーで作る“折り畳められる透明・低熱膨張シート材料”を紹介するとともに、軽量化を目指した同材料の SPS 集光鏡パネル基材等への利用について、宇宙線（ガンマ線）に対する耐性等を踏まえ考える。

1. はじめに

近年、植物由来の持続可能な高性能ナノファイバーとして、植物細胞の基本骨格物質であるセルロースナノファイバー（バイオナノファイバー、BNF）に関心が集まっている。

セルロースナノファイバーは、もっとも基本となる単位である幅 4nm (1nm は 1mm の百万分の 1)のセルロースマイクロフィブリルから(図 1)、それが数本のゆるやかな束となって細胞壁中での基本単位として存在するセルロースマイクロフィブリル束 (図 2、幅 10-20nm)、そのようなマイクロフィブリル束がさらに数10–数百 nmの束となりクモの巣状のネットワークを形成しているマイクロフィブリル化セルロースなど、様々な形態を包含する。

セルロースナノファイバーは木材等、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るだけでなく、鋼鉄の 1/5 の軽さで、鋼鉄の 5 倍の強度を有し、また、線熱膨張がガラスの 1/50 以下と極めて小さいスーパーナノファイバーである。この様な優れた機械特性を有しているにもかかわらず、ナノファイバーレベルまでの解繊コスト、ナノファイバー故の取り扱いの難しさなどから、これまでセルロースナノファイバーの工業的利用はほとんどなされていない。しかし、近年、低炭素社会の早期実現に向けて、20 世紀を支えた「炭酸ガス排出型マテリアル」から、「炭酸ガス吸収固定型マテリアル」

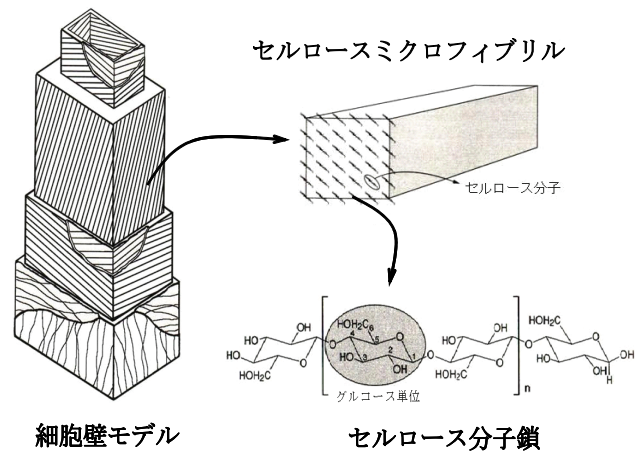


図1 木材の細胞構造とセルロースナノファイバー

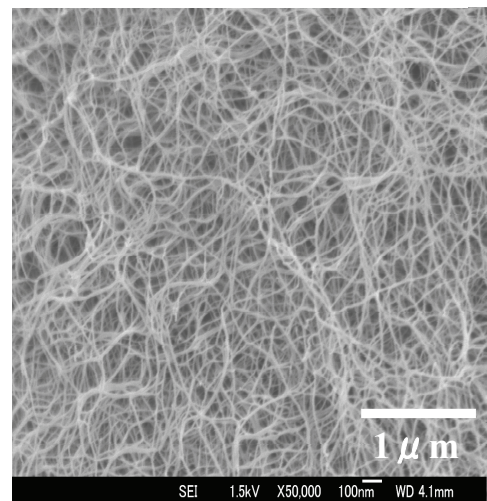


図2 木材細胞壁中のセルロースナノファイバー束。京都大学 栗野博士提供

^{注1} 第 12 回 SPS シンポジウム, 京都大学にて 2009 年 11 月 13, 14 日開催

アル」へのパラダイム転換が叫ばれる中、新規の低環境負荷ナノ材料として、北欧や北米で急速に研究が活発化している。

軽量、高強度は材料の基本であり、セルロースナノファイバーを用いると、鋼鉄の1/5の軽さで鋼鉄なみの強度を有する成形材料を製造できる。自動車・航空機・電車など移動体においては車体の軽量化を通じて燃費の向上を図れることから、その特性は特に重要である。中でも、宇宙構造体は、軽量・高強度・低熱膨張材料のフロンティアであり、セルロースナノファイバーの活躍の場として大いに期待できる。本発表では、セルロースナノファイバーで作る“折り畳められる透明・低熱膨張シート材料”を紹介するとともに、軽量化を目指した同材料のSPS集光鏡パネル基材等への利用について、宇宙線（ガンマ線）に対する耐性等を踏まえ、考えてみたい。

2. セルロースナノファイバーの物性

セルロースマイクロフィブリル一本について力学特性を評価した例はないが、Pageらは、その集合体であるクラフトパルプ繊維について引張試験で約100GPaの弾性率と1.7GPaの強度を得ている¹⁾。パルプにおいてマイクロフィブリルの約7-8割が繊維長軸方向に配列していることを考えると、マイクロフィブリルの弾性率は結晶弾性率に近く、また、強度は少なくとも2-3GPaはあるといえる。さらに、西野ら²⁾は、オールセルロース繊維材料において、繊維方向の熱膨張係数として測定限界に近い0.17ppm/Kを得ている。これは石英ガラスに匹敵する値であり、E-ガラスの約1/50である。西野らは、300Kと13Kでセルロースの結晶弾性率についても測定を行い、ともに140GPa前後であることから、広い温度範囲で不変であることを明らかにしている³⁾。また、我々は、セルロースナノファイバーシートの熱伝導率がガラス並みに大きいことを明らかにしている⁴⁾。

3. セルロースナノファイバーを用いたシート・成型材料⁵⁻⁹⁾

セルロースナノファイバー（MFC, Microfibrillated Cellulose）をシート化し、フェノール樹脂（PF）を10-20%含浸後、積層成形すると、400MPa近くの曲げ強度を示す成形体を得られる（曲げヤング率は20GPa）。この強度は、軟鋼やマグネシウム合金に匹敵する強度である。MFCコンポジットの密度は約1.5g/cm³で、鋼鉄の1/5である。植物繊維をナノ化し利用することで、鋼鉄の1/5の軽さで鋼鉄と同等の曲げ強度を有する材料になる。

プラスチックやゴムをセルロースナノファイバーで補強すると、高植物度・低炭素化をはかりつつ、高強度化・寸法安定化を達成できる。ガラス繊維による補強に比べリサイクル容易である点も特徴といえる。また、原油価格高騰の影響もあり、最近では、プラスチックやゴムもバイオベースに動きつつある。これらのバイオ素材と組み合わせることで、100%植物由来の軽量薄肉化プラスチック成形品として携帯電話・家電・建材への利用が期待できる。低熱膨張性、ナノ繊維ゆえの緻密さを活かした、精密歯車等、精密加工部品への応用も考えられる。

また、光の波長に比べ十分に細いことから、ナノ繊維は透明材料を、その透明性を損なうことなく補強できる。セルロースナノファイバーで強化した透明材料は、プラスチックの様にフレキシブルでありながら、

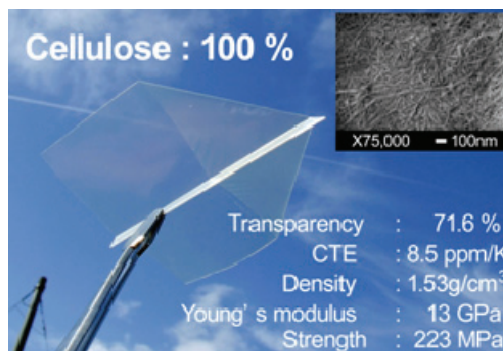


図3 100%セルロースナノファイバーで出来た透明材料

ガラスのように熱膨張が小さい。最近では、ナノファイバー間の空隙をナノレベルに制御することで、セルロースナノファイバーだけで透明な低熱膨張材料(CTE:8.5ppm/K)が得られている(図3)。この材料は、紙の様に折りたたむことができる。このことから、ロール状シートにエレクトロニクスデバイスを連続的に印刷していく、Roll to Roll プロセス用の透明基板として注目されている。

4. S P S集光鏡基材へのセルロースナノファイバーシートの応用

以上のセルロースナノファイバーの特徴、すなわち、軽量、高強度、低熱膨張に加え、セルロースナノファイバーは、弾性率が -200°C から $+200^{\circ}\text{C}$ の範囲でほとんど変化しない。これらの特性を踏まえ、セルロースナノファイバーの宇宙太陽発電用集光鏡の基材としてのポテンシャルについて考えてみたい。

セルロースナノファイバーは、低密度・高強度のナノファイバーなので、軽量・高強度の薄膜フィルム(ウェブ)が製造可能である。セルロース結晶の密度は約 $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ なので、それがしっかりとパックされた状態でのシート密度は、ほぼ $1.5\text{g}/\text{cm}^3$ になる。したがって、 $10\mu\text{m}$ 厚のフィルムの場合、1平方メートルあたりのシート重量は15gとなる。

現時点でのシート強度(引張): 300MPa では、厚さ: $10\mu\text{m}$ 、幅1cmのフィルムシートで、長さ方向の荷重:3kgまで耐える。セルロースナノファイバー自体の強度が $2.5\text{-}3\text{GPa}$ はあることを考えると、将来的にはこの2倍以上の強度、 600MPa 以上が期待できる。

この $10\mu\text{m}$ のフィルムに 100nm 厚さでアルミ蒸着をすると1平方メートルあたりのシート重量は 17.8g になる。(参考:ポテトチップスの袋は $20\mu\text{m}$ のフィルムに 200nm 厚さのアルミ蒸着)。直径2kmの集光鏡を直径200mのユニットに分割した場合、1ユニットあたりのアルミ蒸着セルロース膜の重量は、 $17.8\text{g}/\text{m}^2 \times 31400\text{m}^2 = 560\text{kg}$ となる。一度に打ち上げられる重量を10tonと考えると、18ユニット分の集光鏡膜の輸送が可能である。

セルロースナノファイバーシートの線熱膨張係数は $10\text{ppm}/\text{k}$ であり、アルミニウム($23\text{ppm}/\text{k}$)との線熱膨張差が小さい。このため、表裏での温度差: $150\text{k}\sim 330\text{k}$ ($-120^{\circ}\text{C}\sim +60^{\circ}\text{C}$)に対し、シート界面での離れや反り(カール)が生じにくいことが期待できる。さらに、セルロースナノファイバーは、 -200°C から $+200^{\circ}\text{C}$ の範囲で弾性率がほとんど変化しないため、日向から日陰までの温度変化($-200^{\circ}\text{C}\sim +150^{\circ}\text{C}$)においてもシートがたわまず、形状が安定することも期待できる。

さらに、セルロースナノファイバーシートは、図3に示す通り、紙の様に折り畳むことが出来ることから、折り紙の様に畳んだ状態で輸送し、宇宙空間において展開することも可能である。

以上の様に、セルロースナノファイバーシートは、温度変化の大きな宇宙空間で使用する上で、優れた構造特性を有している。しかし一方で、有機ナノ材料であることから、宇宙環境におけるセルロースナノファイバー、シートの耐久性は気になるところである。耐久性に関わる宇宙環境としては、放射線(γ 線)、原子状酸素、紫外線が考えられる。その中で深刻なのは放射線による劣化であろう。 20MGy は低軌道10年の放射線照射量に対応するとされているが¹⁰⁾、セルロースナノファイバーの集合体である紙について、その $1/200$ の量、すなわち 0.1MGy を照射し、セルロースの分子量の低下(DP:重合度で評価)ならびに紙の引張強度の変化を評価した例がある。面白いことに、セルロースの重合度は1200から 0.1MGy の照射で200まで低下するが、その低下は照射量に対して直線的でなく、DP200に向かってサチュレートする傾向を示す。セルロースナノファイバーにおいては、DP200-300ごとに周期的に結晶が乱れた強度的に弱い領域が存

在する。このことを考えると、非晶部分は放射線で切断されるものの結晶部分は放射線に対して強いかも知れない。さらに、強度特性の低下が、重合度の低下と対応せず比較的小さく、0.1MGYを照射後でも、初期強度に対し 10%弱の低下である。これらのことからセルロースナノファイバーについては結晶領域は放射線や紫外線に対する耐性が期待される。今後は、宇宙空間でのセルロースナノファイバーの使用を目指すにあたり、この点の解析とセルロースの化学修飾や異種材料との複合化による、宇宙環境に対する耐久性向上に関する研究が必要である。

参考文献

- [1] 2) D. H. Page and F. EL-Hosseiny, “The mechanical properties of single wood pulp fibres”, *Journal of Pulp and Paper Science*, Vol.9, 99-100(1983).
- [2] 3) T. Nishino, I. Matsuda and K. Hirao, “All-cellulose composites”, *Macromolecules*, Vol.37, 7683-7687(2004).
- [3] T.Nishino, M. Kotera and M. Kimoto, “Temperature dependence of the elastic modulus of the crystalline regions of celluloses”, Proc.2nd Intn'l Cellulose Conf. 2007, p125, October, 2007.
- [4] 4) Y. Shimazaki, Y. Miyazaki, Y. Takezawa, M. Nogi, K. Abe, S. Ifuku and H. Yano, “Excellent thermal conductivity of transparent cellulose nanofiber/Epoxy resin nanocomposites”, *Biomacromolecules*, 8(9), 2976-2978(2007)

- [5] 矢野浩之：セルロース系ナノコンポジット、材料、**57**(3)；310-315 (2008)
- [6] 矢野浩之：未来を拓くバイオナノファイバー、ケミカルエンジニアリング、**53**(1), 46-51(2008)
- [7] 能木雅也、矢野浩之：バイオナノファイバーによる透明補強、未来材料、**8**(10), 6-9(2008)
- [8] 矢野浩之：バイオナノファイバーの製造と利用、科学と工業、**83**(3),8-13(2009)
- [9] 矢野浩之、アントニオ・ノリオ・ナカガイト、阿部賢太郎、能木雅也：バイオナノファイバーの製造と利用、“PLASTIC AGE ENCYCLOPEDIA 進歩編 2010”, Plastic Age Encyclopedia 進歩編編集委員会 2010, プラスチックス・エージ、東京, pp.73-80 (2009)
- [10] 東レリサーチセンター調査研究部、熱可塑性樹脂の高性能化と複合材料、pp.300 (2009)
- [11] 上埜武夫、鈴木恭治、高橋幹明、紙・板紙の諸特性に及ぼす放射線照射の影響 (第1報)、**36**(8), 665-671(1990).