

# はじめに (ナノセルロースとは?)

矢野グループでは、「ナノセルロース」を、**セルロースナノファイバー (CNF)** 及びセルロースナノクリスタル (CNC)、さらにはそれらを原料とした複合材料を包含した概念としております。

国際標準化（後述）で統一した名称が決まっておらず、現在は国際的に色々な呼び方をされている材料です。（例えば、CNF→セルロースナノフィブリル、フィブリレーテッドセルロース、CNC→ ナノセルロースクリスタル など）

## ●ナノセルロースの種類

### 1) セルロースナノファイバー(CNF)

幅4~100nm、長さ 5 $\mu$ m以上

高アスペクト比

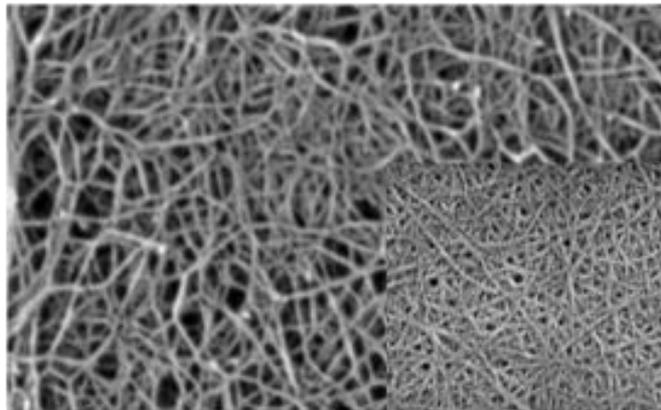
機械的解繊等で製造

### 2) セルロースナノクリスタル(CNC)

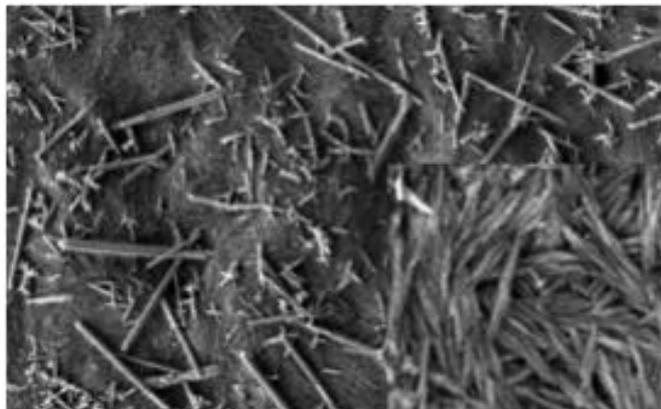
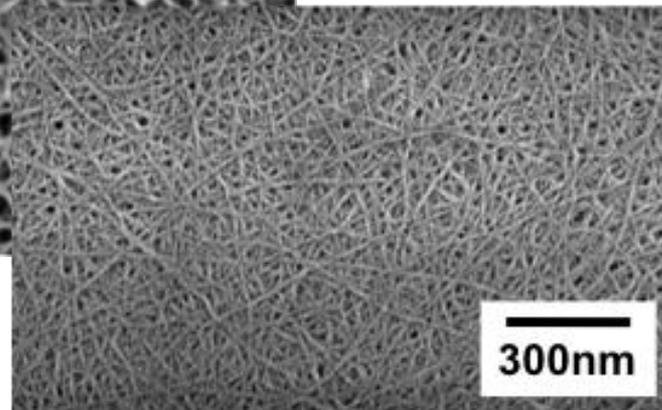
針（ひげ）状結晶

幅10~50nm、長さ100~500nm

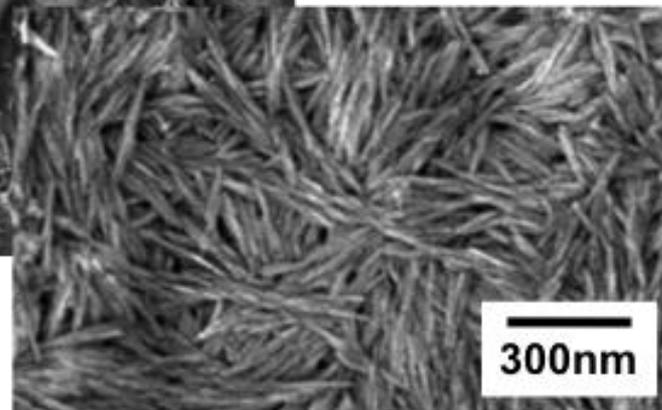
酸加水分解により製造



CNF



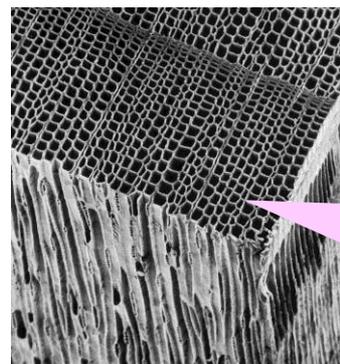
CNC



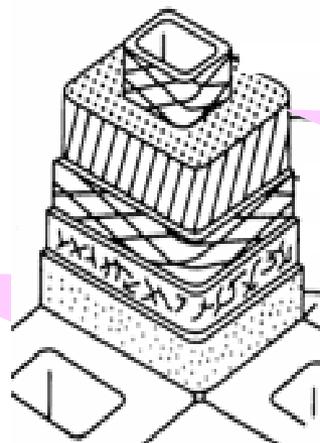
\* nm (ナノメートル) ⇒10億分の1メートル (100万分の1ミリメートル)

# セルロース ナノファイバーとは

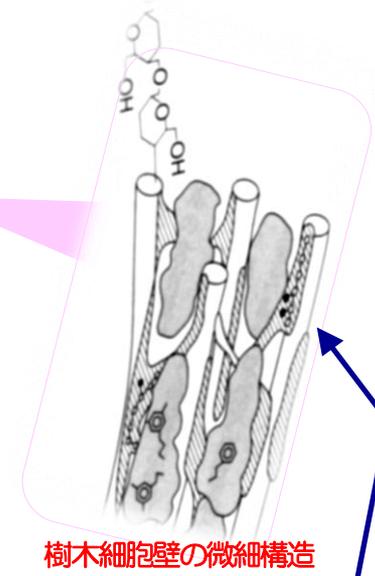
全ての植物細胞壁の骨格成分で、  
植物繊維をナノサイズまで細かく  
ほぐすことで得られます。



樹木の構造

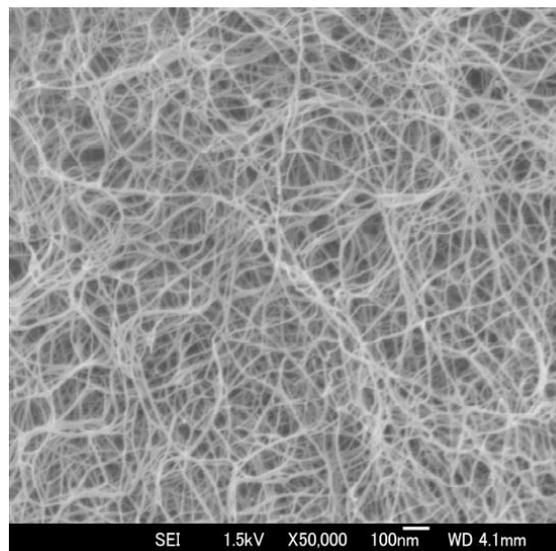


樹木細胞壁の構造



樹木細胞壁の微細構造

セルロースナノファイバー：50%  
ヘミセルロース：20~30%  
リグニン：20~30%



セルロースナノファイバー (木材)

SEM写真：京都大学 栗野博士提供

“樹木細胞壁は  
鉄筋コンクリート”と  
同じような構造。

リグニンのなかに  
セルロースナノファイ  
バーが埋め込まれている。

# セルロース ナノファイバーの特徴 (補強用繊維としての比較)

- 軽くて強い  
(鋼鉄の1/5の軽さで5倍以上の強さ)
- 大きな比表面積  
(250m<sup>2</sup>/g以上)
- 熱による変形が小さい  
(ガラスの1/50程度)
- 植物由来  
⇒持続型資源、環境負荷少

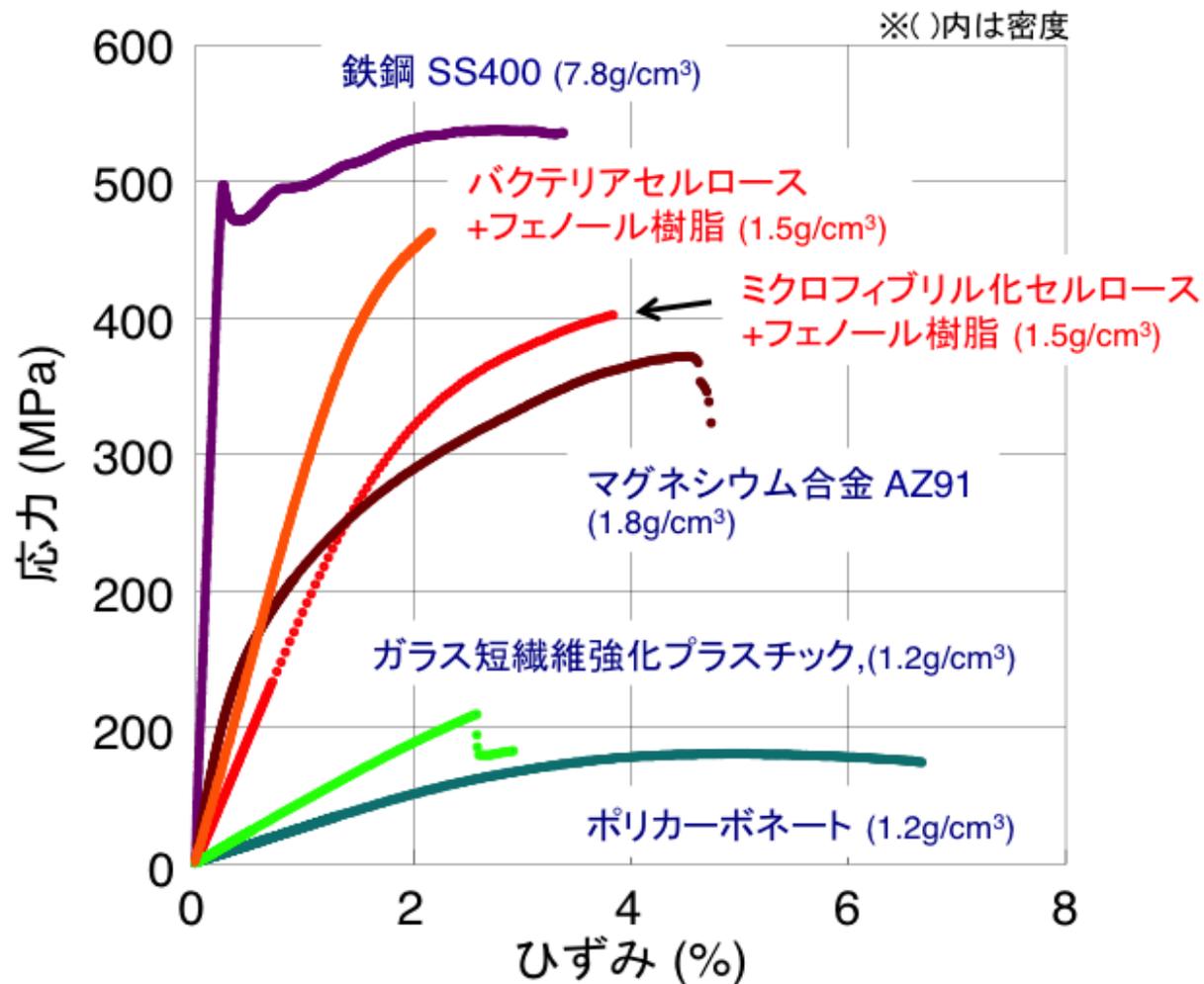
補強用繊維としての比較

補強用繊維	セルロース ナノファイバー	炭素繊維 (PAN系)	アラミド繊維 (Kevlar®49)	ガラス 繊維
密度(g/cm <sup>3</sup> )	1.5	1.82	1.45	2.55
弾性率(GPa)	140	230	112	74
強度(GPa)	3(推定値)	3.5	3	3.4
熱膨張(ppm/K)	0.1	0	-5	5
持続型資源	◎	—	—	—

優れた補強用繊維として  
利用できる

# セルロース ナノファイバーの特徴 (複合材としての比較)

セルロースナノコンポジットと  
他材料における曲げ試験の比較



# ナノセルロースの原料

- 植物資源が原料です。
  - 太陽光と水と炭酸ガスから作り出される地球最大の有機物質！
  - 資源量は1兆8千億トン（石油：1千500トン）

- 植物資源の特徴
  - 樹木（木材）：
    - 多年生で林地に貯蔵可能。
    - 植林（産業造林）増加傾向。
    - 大量に安定供給できる。
  - 農産/食品副産物：
    - 資源量は豊富。季節性がある。
    - 薄く広く存在する。



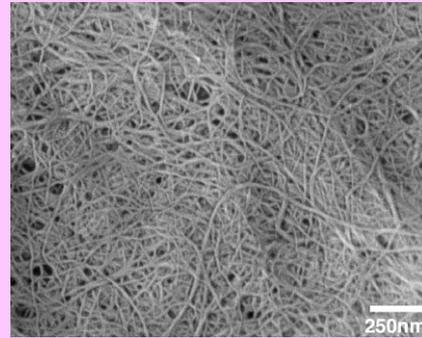
利用可能な世界の植物資源量（Rowell, 1998）

世界の植物資源	利用可能量 (百万トン/年)
木材	1,750 (17.5億トン)
ワラ（麦、稲、他）	1,145
茎（トウモロコシ、綿花、他）	970
砂糖キビ・バガス	75
アシ・葦	30
竹	30
綿	15
シュート、ケナフの茎芯部	8
シュート、ケナフの茎繊維部	2.9
コットンリントー	1
葉脈繊維（サイザル、アバカ）	5

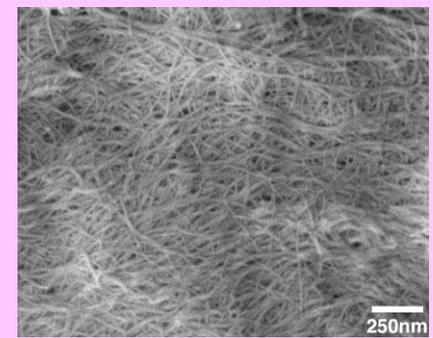
# 様々な原料からの ナノファイバー

- 他原料のナノファイバー  
木材と同様に均一なナノファイバー  
が得られます。

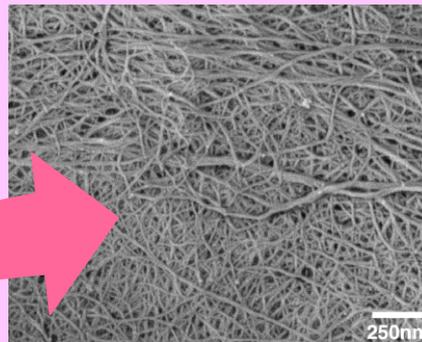
木材



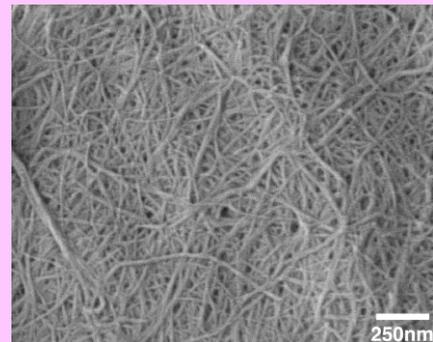
稲わら



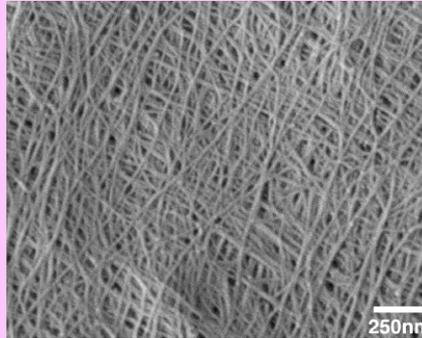
砂糖きび搾りかす



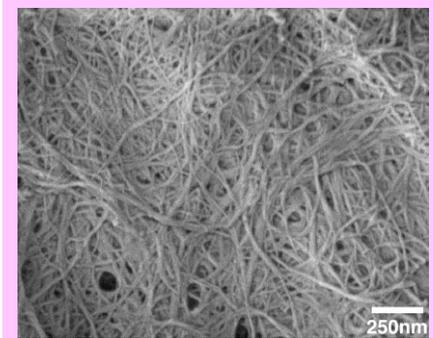
砂糖大根絞りかす



キャッサバ搾りかす



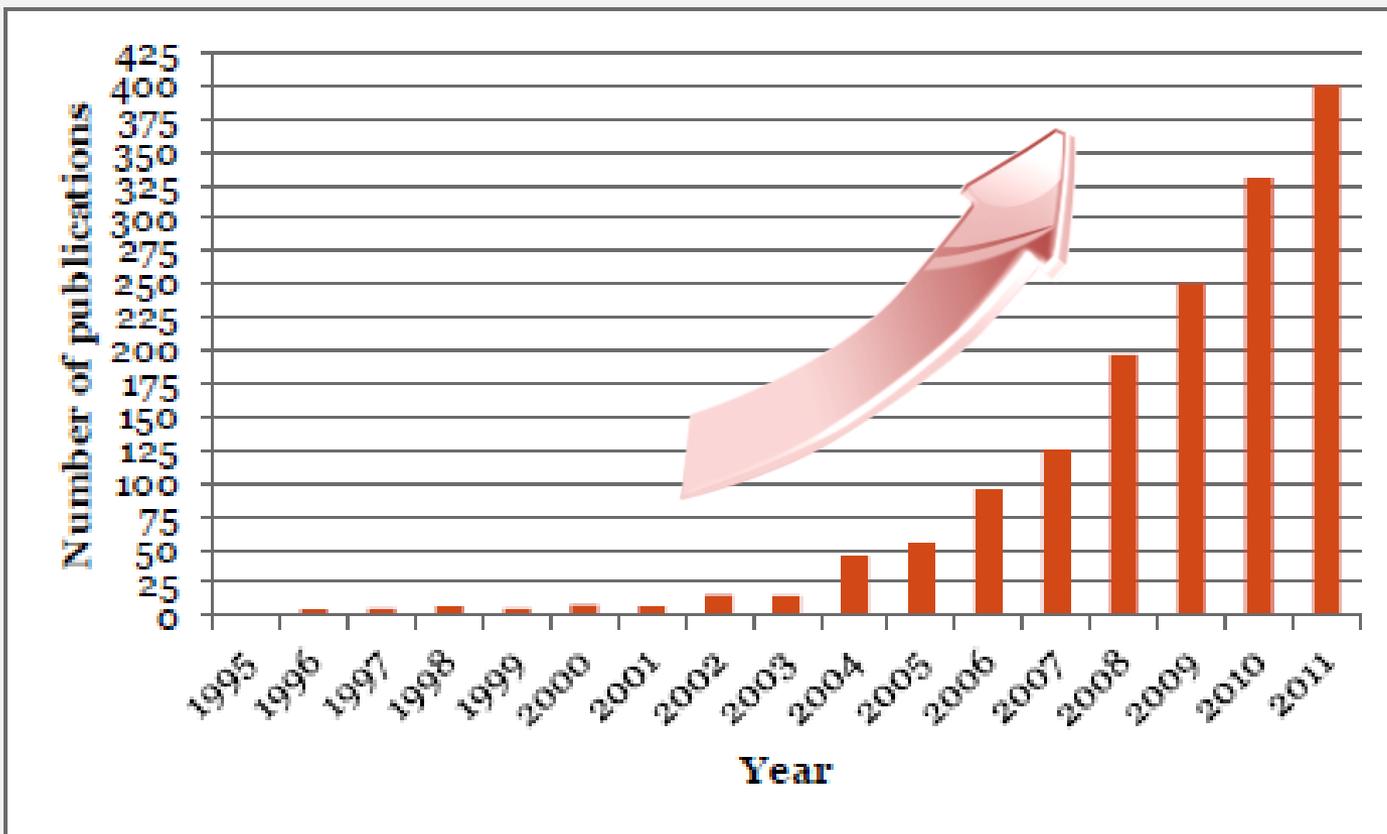
じゃがいも搾りかす



# ナノセルロースに関する論文・著書数の推移

- 2004年以降急激な増加
- 世界的に研究開発が活発化している。
- 今後も順調に増加予測。

Research publications on nanocellulose materials and composites

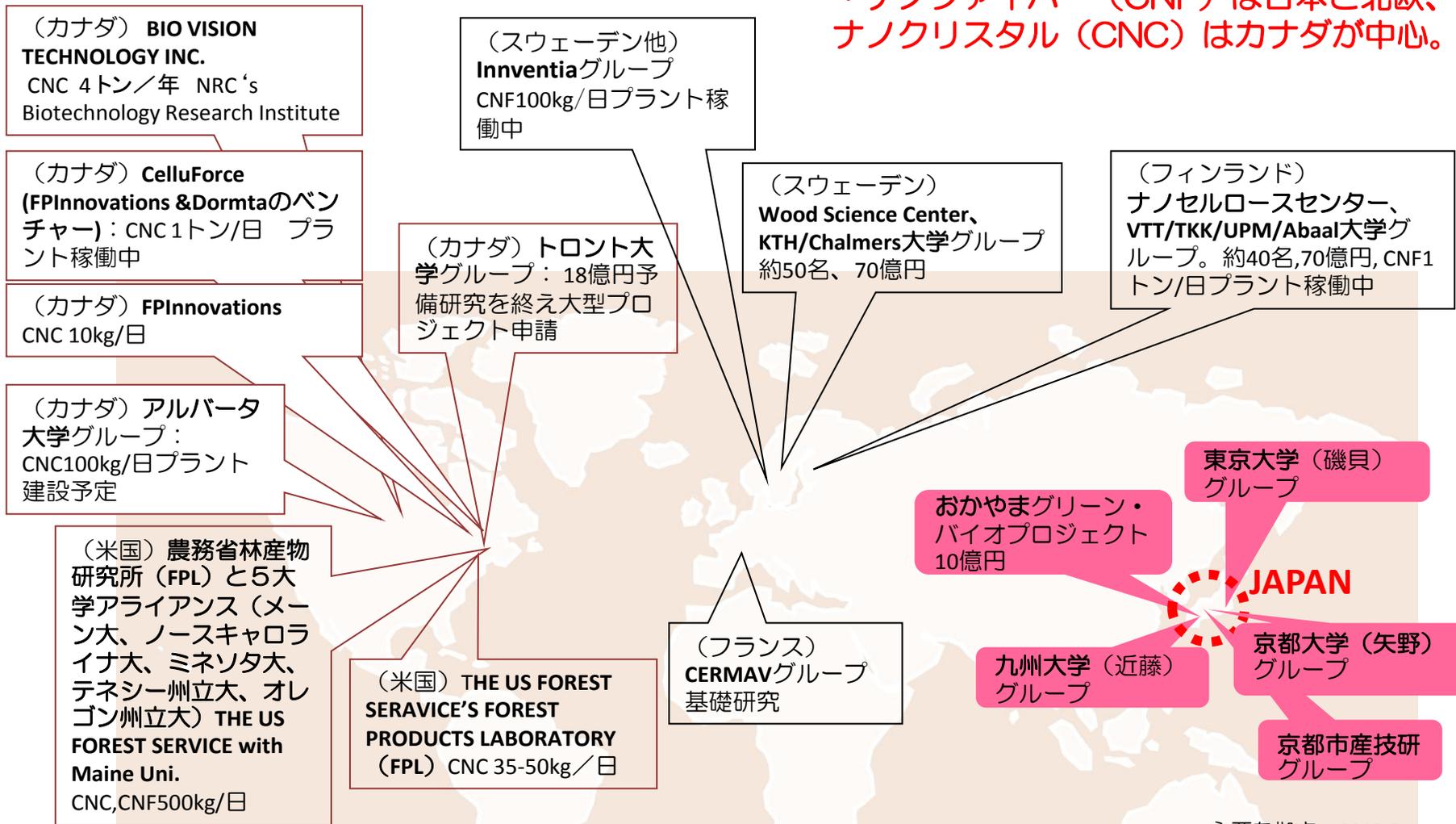


Source: Future Markets, Inc

# 激化する ナノセルロース材料研究

## ● 2、3年が勝負

- ・ 製紙産業が盛んな国々
- ・ ナノファイバー (CNF) は日本と北欧、ナノクリスタル (CNC) はカナダが中心。



主要な拠点 2012.6

# ナノセルロース利用研究 に関する現状分析

## ● 北欧北米と日本の違い

・ 北米北欧のプロジェクト：  
原料メーカー（製紙産業）リード型。CNCもしくはCNF製造（プラント、ベンチャー等）が先行。官が供給体制（国際標準化を含む）を整備。計測や安全性の分野でカナダやフィンランドがリード。

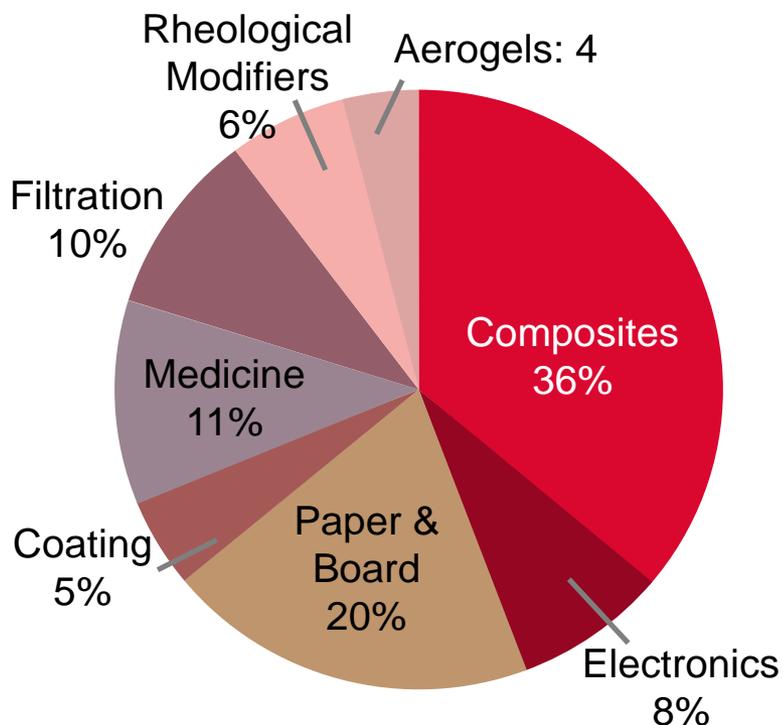
・ 日本のプロジェクト：  
最終製品志向型。CNF製造から複合材料化に係る基礎・応用研究で世界に先行。

## ● CNCのポテンシャル評価

現在日本にはCNCを扱う機関がない。事業化にあたってはCNCのポテンシャル評価は不可欠。

2012.6

## 2017年のナノセルロース市場ニーズ予測



Source: Future Markets, Inc

# ナノセルロースの 国際標準化 (ISO)

●ナノセルロースについて、  
国際標準化（国際的に共通の  
基準を設けること）の動きが  
進んでいます。



・2011年6月@ワシントンD.C. (米国)  
カナダ、フィンランド、米国、日本などが参加して  
国際標準化ワークショップ (Nanocellulose Standards  
Workshop) を開催

・2011年11月@ヨハネスブルグ (南アフリカ)  
**ISO TC229 (ナノテクノロジーの技術委員会)**  
カナダの紙パルプ技術協会 (TAPPI) を通じて  
参加国が共同提案

TC229において下記を議論していく予定

- 1) 命名法
- 2) 計測
- 3) 安全性
- 4) 商品規格

・2012年6月11-15日@ストレーザ (イタリア)  
TC229においてカナダから命名法に関するプレゼン

ISO TC229 Web :  
[http://www.iso.org/iso/standards\\_development/technical\\_committees/list\\_of\\_iso\\_technical\\_committees/iso\\_technical\\_committee.htm?commid=381983](http://www.iso.org/iso/standards_development/technical_committees/list_of_iso_technical_committees/iso_technical_committee.htm?commid=381983)

2012.6

# 矢野グループとしての の研究の歴史

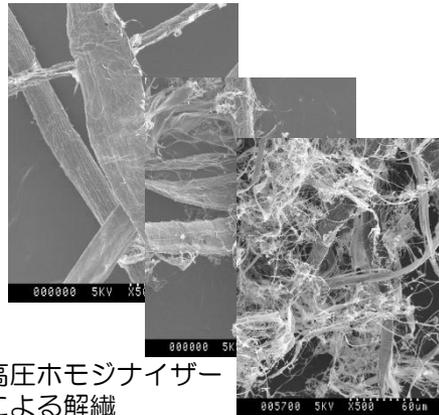
●ナノセルロースのうち「セルロースナノファイバー」に関する研究開発を行っています。

- 1.植物資源からセルロースナノファイバーを製造するための技術開発
- 2.セルロースナノファイバーと樹脂との複合材料に関する研究開発
- 3.セルロースナノファイバーを使ったその他材料開発

●1998年から研究開始。

・2007年5月 総合科学技術会議／イノベーション25会議ロードマップ:セルロースナノファイバー供給基盤整備の加速度的推進を明記

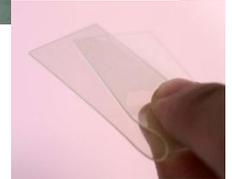
・2012年5月 農林水産省、経済産業省、環境省など7府省「バイオマス利用技術ロードマップ」バイオマテリアルにセルロースナノファイバーが明記



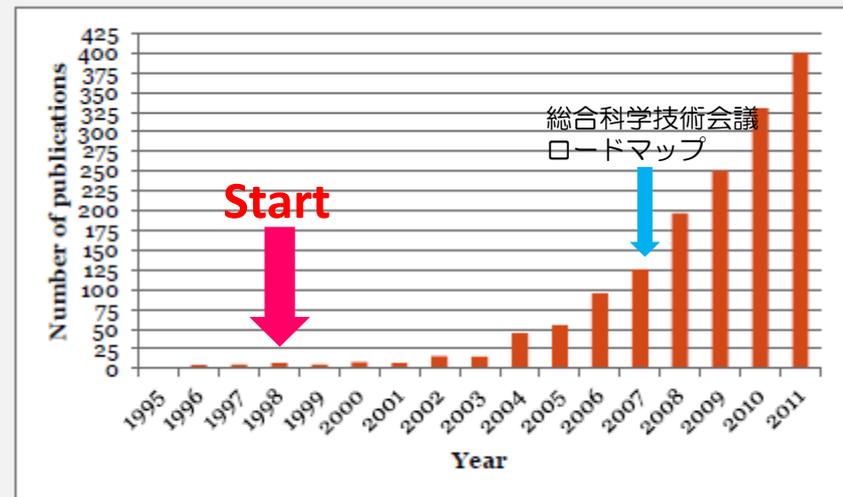
高圧ホモジナイザーによる解繊



携帯と操作ボード筐体試作



透明材料



Source: Future Markets, Inc

世界のナノセルロース論文・著書の推移（再掲）

# 私たちの 研究ポリシー

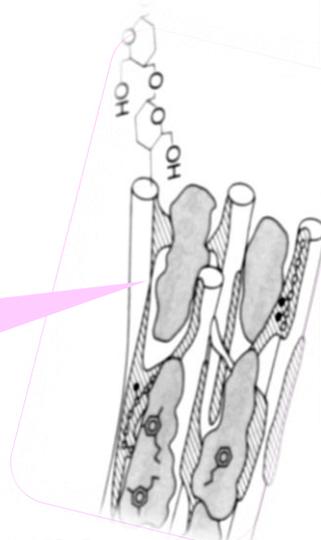
“99.9%に人間の知恵を0.1%足す”

## ●作り手は生物

- 植物資源は**作り手が生き物**です。  
植物がここまで作ってくれた材料に人間がわずかに手を加えることによって新しい材料を作ります。
- もとの**作り手の戦略に沿った**使い方をするのが適材適所だと考えています。

「植物が行った99.9%に  
人間の知恵を0.1%足す」

セルロースナノファイバーが、  
植物において果たしている機  
能は何か？



植物細胞壁の内部構造（セルロースナノファイバー50%、ヘミセルロース20~30%、リグニン20~30%）

# 1. セルロース ナノファイバーの製造

## 1) 様々な植物資源からの セルロースナノファイバー 製造技術の開発

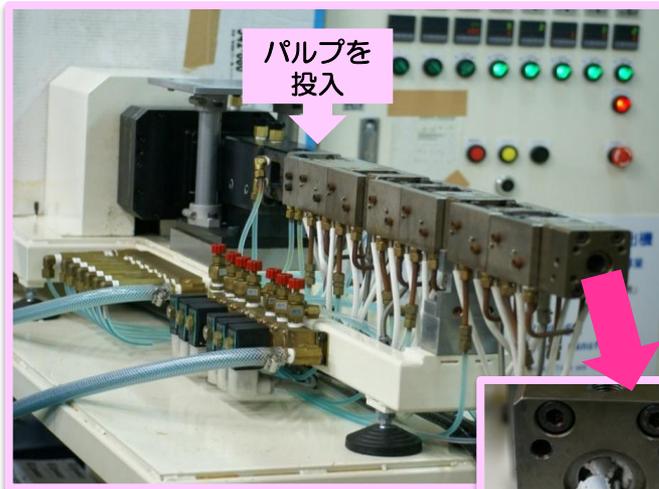
例: 木材、竹、稲わら、ポテトパルプ、  
バガス、水草、海藻等

## 2) 簡便なプロセスで安価な セルロースナノファイバー 製造技術の開発

開発した主な製造技術

- 1) 混練機による製造
- 2) 高圧ホモジナイザーによる製造
- 3) グライNDERによる製造
- 4) 二軸混練機による製造
- 5) ビーズミルによる製造

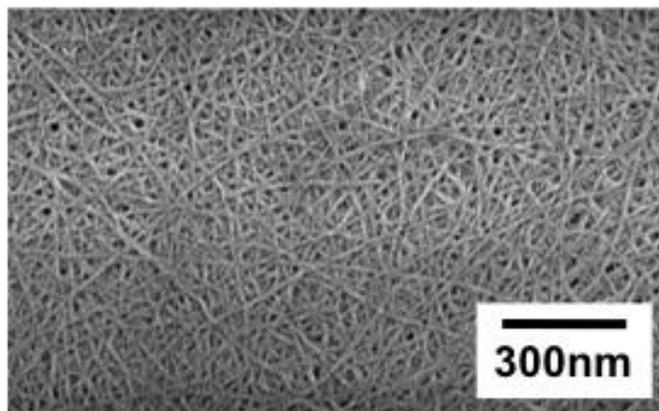
\*原料を投入し機械的に解繊（繊維を解きほぐす）します。



二軸混練機による原料（パルプ）  
の解繊



グラインダー



木材から単離した幅15nmのセルロースナノファイバー（左）と1wt%水懸濁液（右）



Iwamoto et al., *Applied Physics A*, 81, 1109, 2005, Abe et al., *Biomacromolecules*, 8, 3276, 2007  
Abe and Yano, *Cellulose*, 16, 1017, 2009, Abe and Yano, *Cellulose*, 17, 271, 2010

## 2.樹脂との複合化 —シート成形体—



ナノファイバー  
水懸濁液



シート化



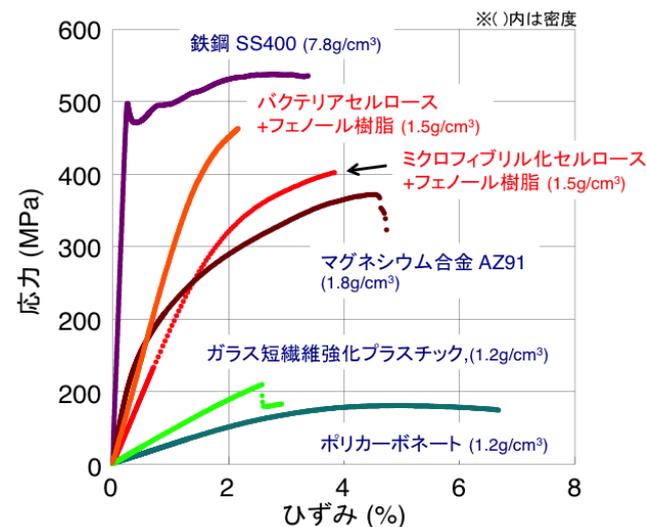
樹脂含浸



熱圧成形



樹脂含浸型  
セルロースナノファイバー  
複合材料



セルロースナノコンポジットと他材料における曲げ試験の比較

Nakagaito and Yano, *Applied Physics A*, 78, 547, 2004, Nakagaito and Yano, *Applied Physics A*, 80, 93, 2005  
Nakagaito et al., *Applied Physics A*, 80, 155, 2005, 等

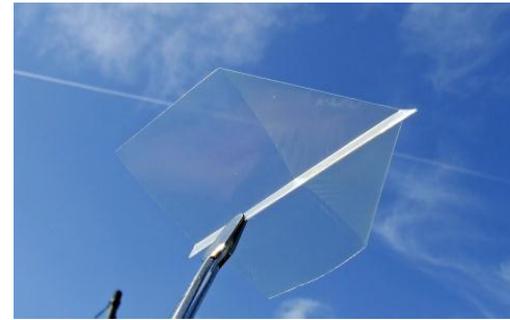
# 3.樹脂との複合化 —低熱膨張性透明材料—

## ●研究開発の歴史

- 2004年から薄くて曲がるディスプレイの基板用途に産学連携プロジェクトで研究開発を始めました。その後発展を続けています。



試作の様子 (パイオニア㈱提供)  
曲がる有機ELディスプレイ



植物由来の  
セルロース  
ナノファイバー  
100%で作製  
(樹脂不使用品)

2008

植物由来のセルロース  
ナノファイバーを使用



2006

蟹 (キチン)  
ナノファイバーを使用



2010

バクテリア由来 (ナタデココ) の  
セルロースナノファイバーを使用



2004

パルプ (セルロースナノ  
ファイバーの集合体) を使用



2011

Yano et al., *Advanced Materials*, 17, 153, 2005, Iwamoto et al., *Applied Physics A*, 81, 1109, 2005  
Ifuku et al., *Biomacromolecules*, 8, 1973, 2007, Abe et al., *Biomacromolecules*, 8, 3276, 2007  
Nogi et al., *Advanced Materials*, 21, 1595, 2009, Okahisa et al., *Composite Science and Technology*, 69, 1958, 2009  
Shams et al., *Applied Physics A*, 102, 325, 2011, 等

# 4. 樹脂, ゴムとの複合化 — 鋼鉄並み高強度材 —

## ● 研究開発の歴史

- 主に2005年から産学連携  
(民間企業と大学との連携)  
プロジェクトにて研究開発  
を始めました。その後ブ  
레이크スルーを続けていま  
す。

下記検討を行ってきました。

- 自動車用部材、機械部品の試作
- ポリプロピレン、ゴム、不飽和ポ  
リエステル樹脂との複合化
- 自動車用部材のためのナノファイ  
バー複合材の開発 ほか

## 3つのブレークスルー (2012)

### 1. 補強率を高める

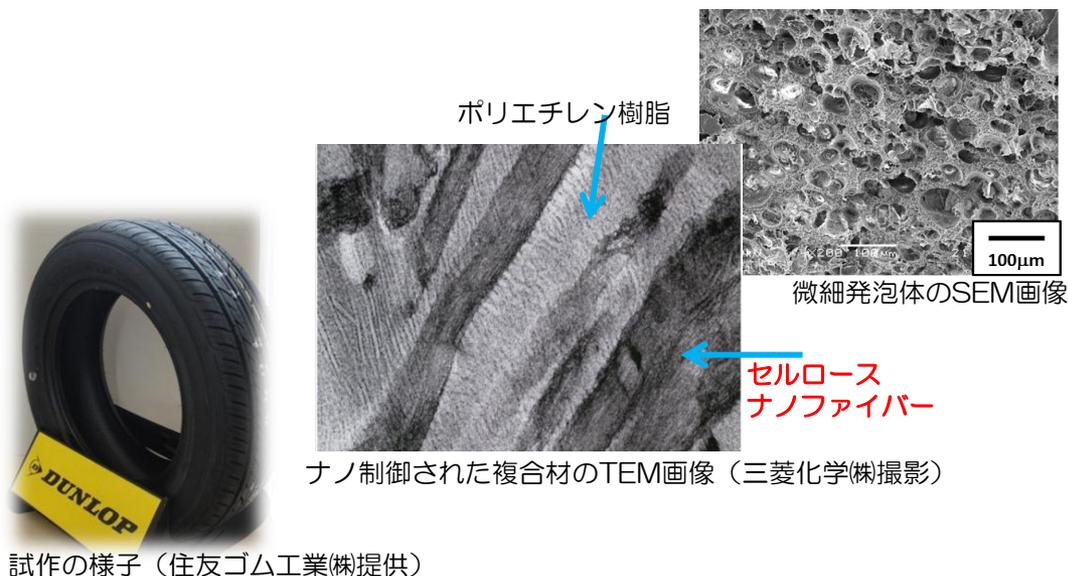
材料の**ナノ構造を精密制御**するためのセルロースナノファイ  
バーの化学修飾技術、樹脂との複合化技術を開発

### 2. 生産性を高める

原料になるパルプを**ナノファイバー化する工程なし**に複合材  
料を作製するプロセスを開発

### 3. もっと軽く

発泡技術により**セルロースナノファイバー補強の微細発泡体**  
を開発 (京都市産業技術研究所と連携)

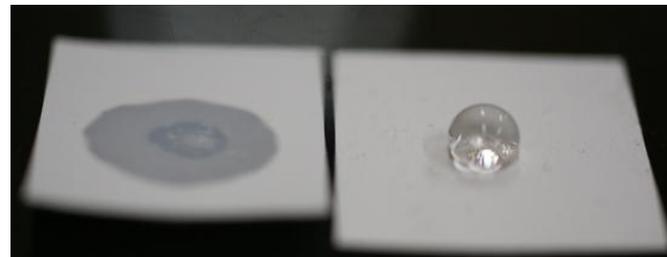


# 5.樹脂との複合化

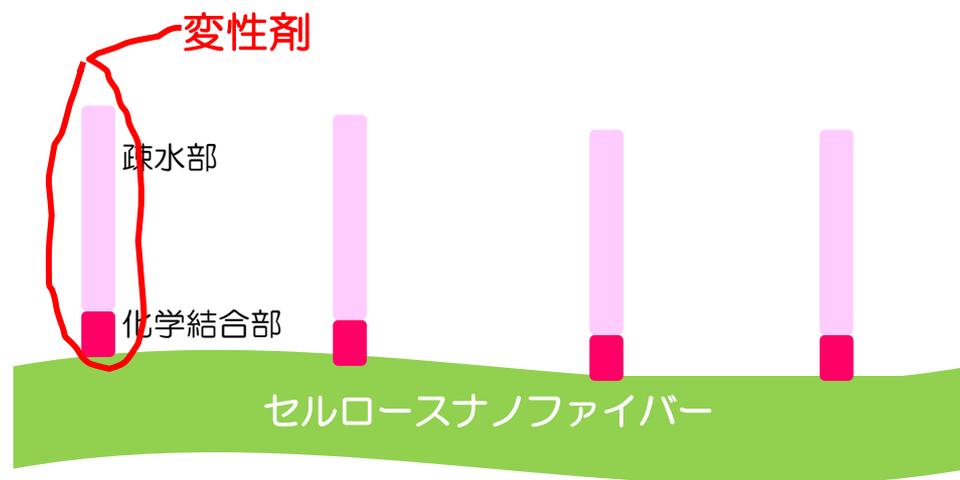
## — ナノファイバーの表面修飾 —

- セルロースナノファイバー  
表面の改質を行い疎水化することで樹脂との親和性を高めることができます。
- 化学結合部でセルロースナノファイバーと結合する。
- 疎水部をつけることでセルロースナノファイバーに疎水性（水となじみにくい性質）を付与する。
- その後、樹脂と混ぜ込み複合材を作製する。

水30mgを滴下10秒後の様子



セルロースナノファイバーのシート（無処理）      疎水変性後



# 6. 樹脂との複合化

## —資料—

### 矢野グループ 成果年表 (鋼鉄並み高強度材)

CNFはアラミド繊維相当の高強度を有するナノ繊維で、自動車用材料等、軽量・高強度の特性が求められる部材への利用が期待されるが、一方で、比表面積の大きい、フレキシブルな親水性(極性の強い)繊維のため、PP等、構造用途への展開が期待される汎用樹脂との相溶性が悪く、樹脂中でのナノ繊維の均一分散とナノ繊維と樹脂との界面設計に課題がある。

2001 ナノフィブリル化パルプを用いるとシート積層体の破壊ひずみが増大し鋼鉄並みの高強度材料が製造できることを発見。水溶性フェノール樹脂をバインダーに使用。

2003 表面をフィブリル化したパルプに二軸混練機等でせん断応力を負荷するとナノフィブリル化することを明らかに。

2004 ①樹脂粉末との水中での混合、②攪拌しながらの乾燥、③熔融混合の3ステップで非極性樹脂とCNFの複合化が可能に。(京都市産技研との連携)

2008 添加剤(一例としてアミン系紙力増強剤(TND))とMAPPとの組合せで水系粉末混合したPP、PE樹脂の強度をガラス短繊維補強相当まで向上。

2008 CNF表面の水酸基を選択的に化学修飾する技術を開発。

2008 パルプをカチオン化モノマーで処理するとナノ解繊性が飛躍的に向上することを発見。疎水化処理との複合処理による最適化に期待。

2009 CNF補強PP樹脂を超臨界炭酸ガス処理すると弾性率が大きく向上することを発見。(京都市産技研と連携)

2010 CNFを大きく疎水化すると乾燥後の凝集が抑制され、樹脂粉末との二軸押出機による混合・熔融混練で樹脂を効率的に補強出来ることを明らかに。

2011 ナノ解繊技術(2003)と添加剤技術(2008)を組み合わせた、表面フィブリル化パルプの解繊・樹脂複合連続システムを開発。実大レベルにて実験室レベルの9割の強度特性を達成。

2011 化学変性CNFマスターバッチをPEで3倍希釈し、希釈PEの2.5倍の弾性率、2倍の強度を達成。

2011 化学変性CNFマスターバッチをPEで3倍希釈し、希釈PEの4倍の弾性率、2.5倍の強度を達成。

2011 化学修飾パルプと樹脂を混練し直接ナノコンポジットの製造に成功。化学変性CNFマスターバッチと同等の補強率。

# 「ナノセルロース コミュニティ in JAPAN」

日本から世に出していきましょう！



フィルム・シートなど

家電部品



包装、容器



自動車部品



IT部品



Information Technology

Sustainable Technology



Bio Technology



建材

ほか

Nano Technology



製造装置



持続型産業造林

作成

〒611-0011

京都府宇治市五ヶ庄

京都大学 生存圏研究所 生物機能材料分野

矢野浩之研究室

Hiroyuki Yano Lab:

Lab. of Active Bio-based Materials

Research Institute for Sustainable Humanosphere

**Kyoto University**

Gokasyo, Uji, Kyoto, 611-0011, Japan

 [yano@rish.kyoto-u.ac.jp](mailto:yano@rish.kyoto-u.ac.jp)



**JOIN US !**

