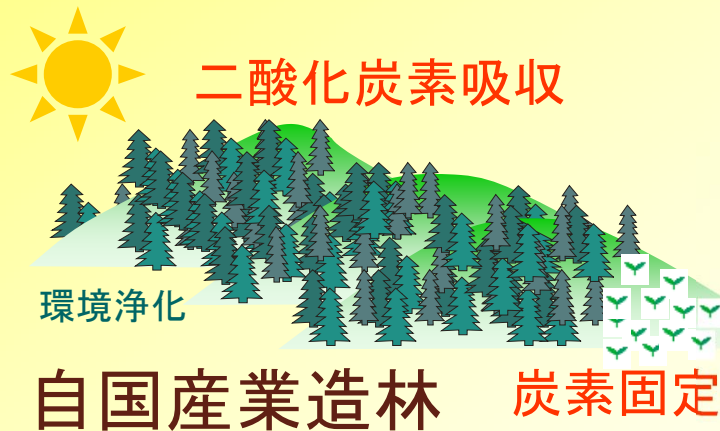


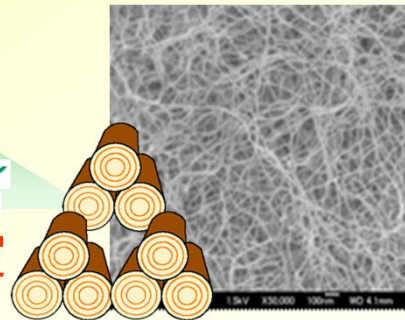
ナノセルロースの製造と応用

京都大学生存圏研究所

矢野浩之



セルロース
ナノファイバー

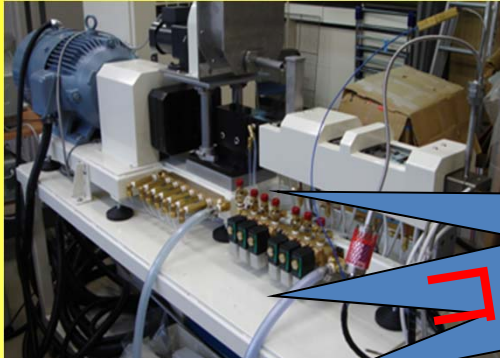


省エネルギー・
高機能化

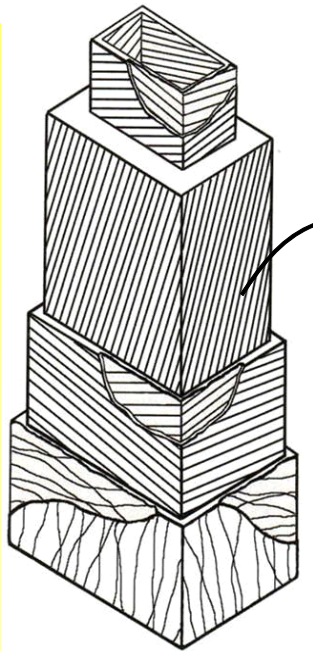
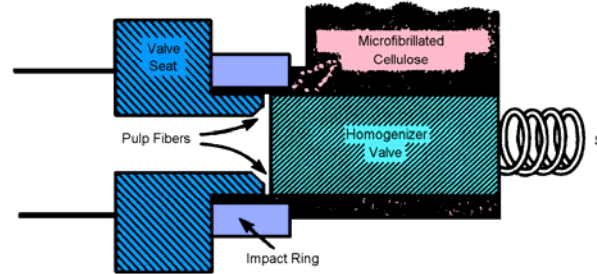
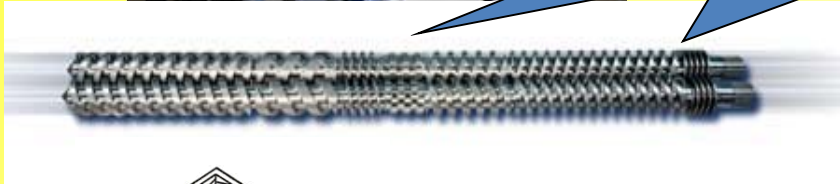
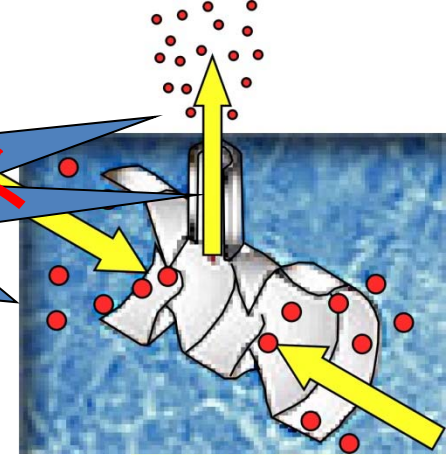


ナノセルロースの製造

木材/植物繊維からのナノファイバー製造



コストとパフォーマンス



パルプのナノファイバー化

針葉樹
乾燥クラフトパルプ

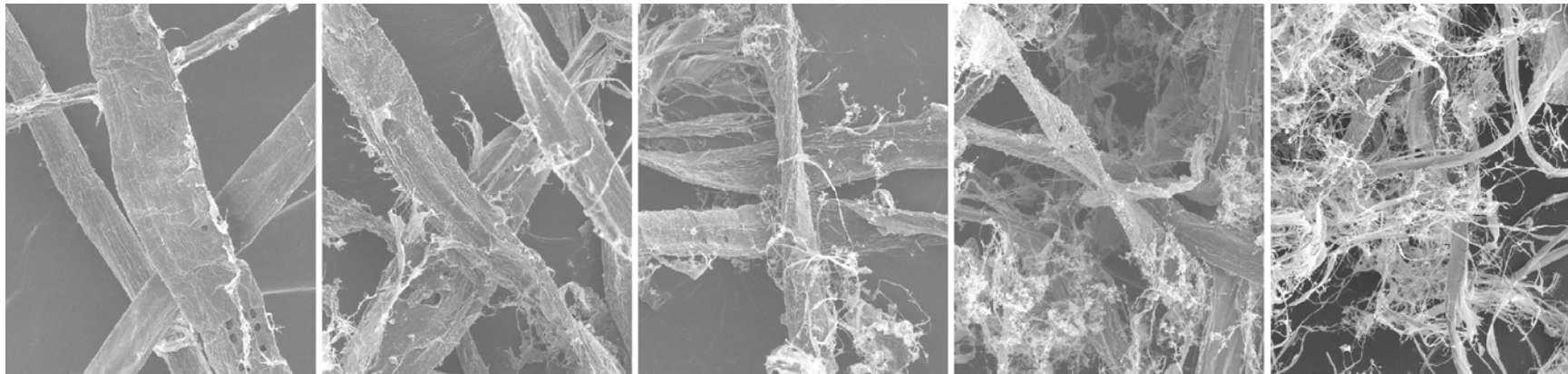
リファイナー
2回

4回

8回

X500倍で観察

16回



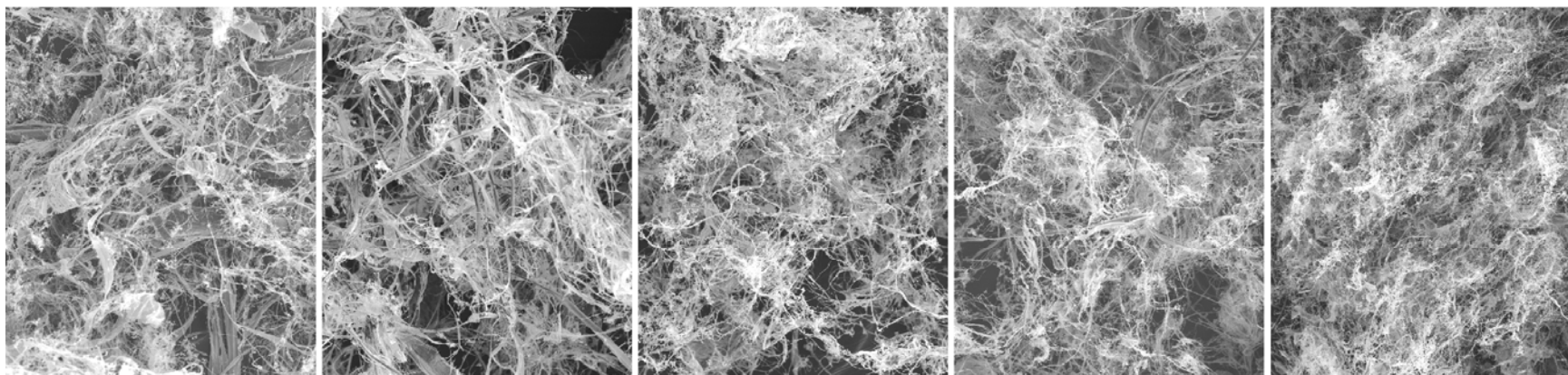
高圧ホモジナイザー
2回

30回

6回

14回

30回



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

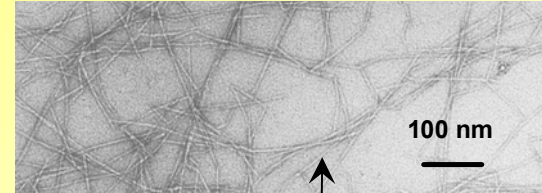
外側から少しずつほぐれ、最終的に均質なナノファイバーが得られる。

TEMPO酸化

(東京大学磯貝先生)

The 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) radical を触媒として酸化反応によってセルロース非晶領域の一級水酸基にカルボキシル基を導入。

TEM image of TOCN



Plants (tree)



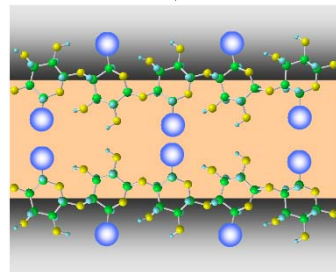
Cellulose microfibrils
4-5 nm

0.5 nm

2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO)

20~30 μm
Wood fiber

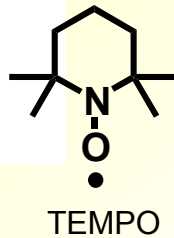
Anhydroglucose unit



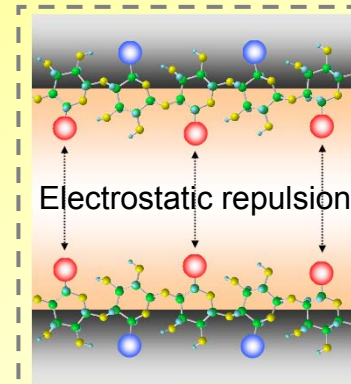
● : -CH₂OH

■ : Hemicellulose region

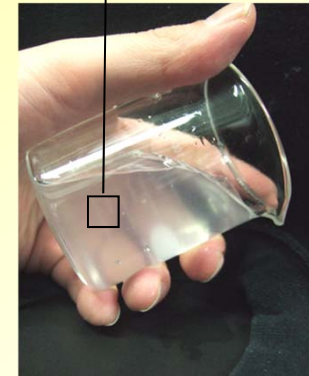
TEMPO-mediated oxidation in water



TEMPO

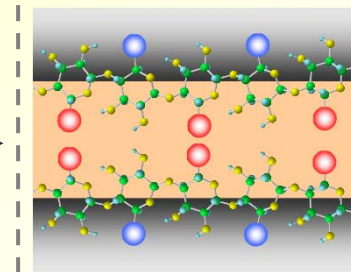


Electrostatic repulsion



Cellulose nanofiber dispersion in water

Disintegration in water



● : -COO⁻ Na⁺

● : -CH₂OH

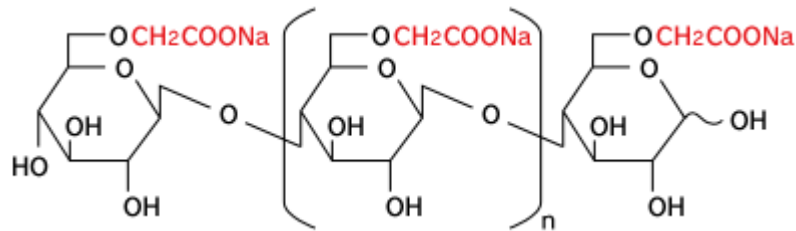


TEMPO-oxidized cellulose fibers suspended in water

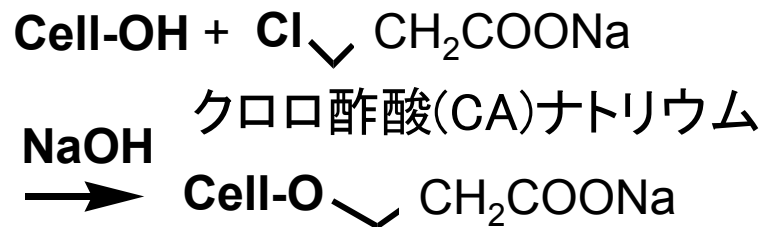
カルボキシメチル化：CMC

サンローズ®

【化学名：CMC(カルボキシメチルセルロース)】



・合成ルート



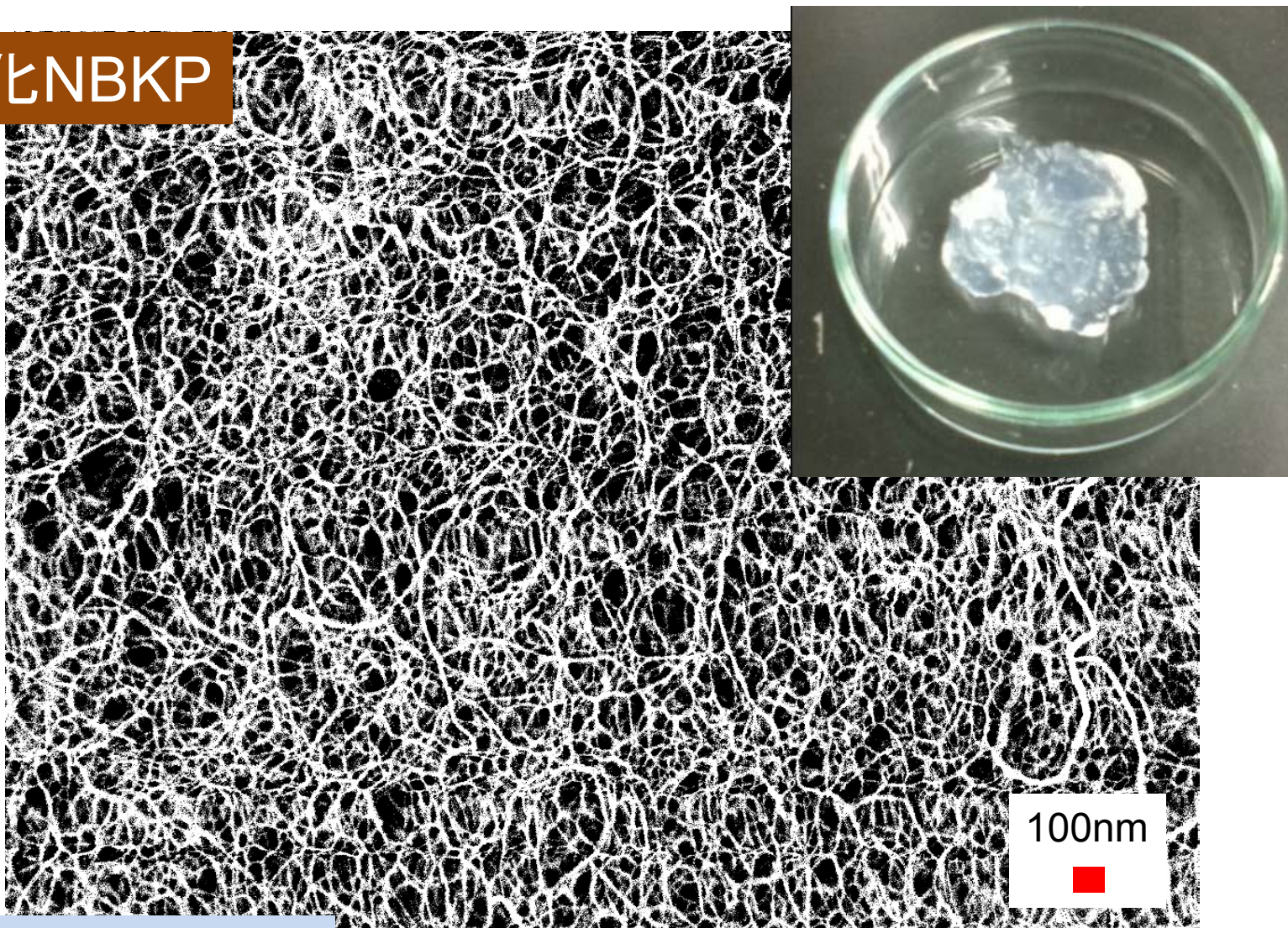
- ・生産量：25万トン/年
- ・食品用増粘剤，練歯磨
- ・代表的な水溶性セルロース誘導体

品種	純分 (%)	エーテル化度DS (mol/C6)	粘度 (mPa・s 1%, 25°C)	備考
F	99.0以上	0.55~1.0	7~15000	食品添加物規格、外原規適用グレード
A	90以上	0.65~1.6	3~2000	超高エーテル化度、超低粘度グレード
P	80~90	0.55~0.65	7~1000	捺染・製紙用特殊グレード
S	70~80	0.55~0.75	7~1000	バインダー・土木用テクニカルグレード
B	50以上	0.45~0.55	6~30	洗剤用テクニカルグレード

※日本製紙ケミカル株式会社HPより

SEM觀察写真(×30000)

CM化NBKP



比表面積: 285m²/g

LEI 1.5kV X30,000 100nm WD 9.1mm

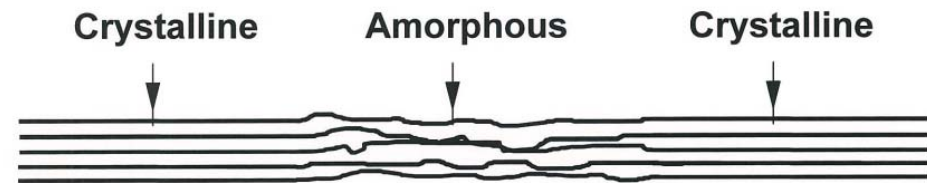
置換度: 0.033(滴定)

酸加水分解

- 原料: 精製パルプ、コットン
- 処理法: 60-70%(64%)硫酸(あるいは塩酸)中に浸漬し、70°C、10-30min あるいは45°C、3hr
- 中和・洗浄→

超音波処理

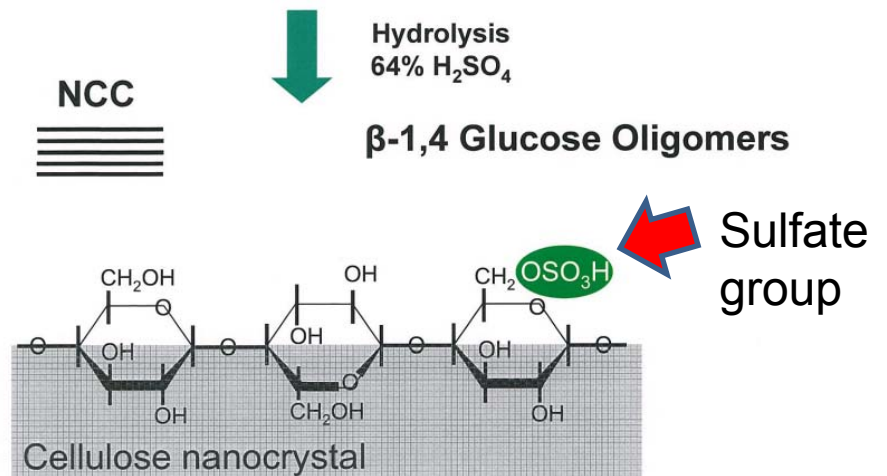
Preparation of NCC from Bleached Kraft Pulp



NCC demonstration plant

B. O'Connor, FPInnovation, 2011

© FPInnovations

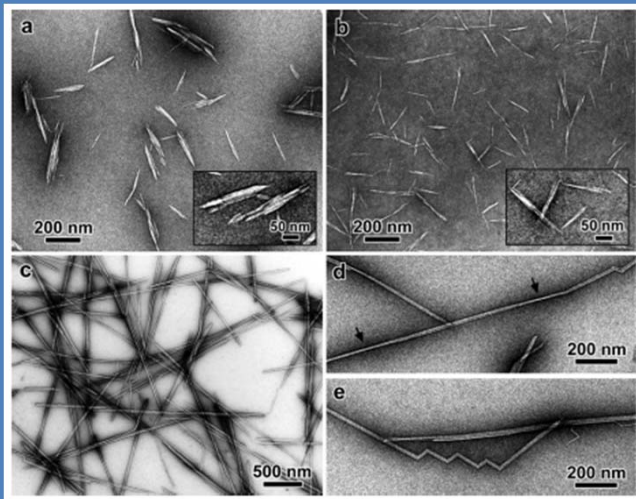


ナノセルロース材料のポテンシャル

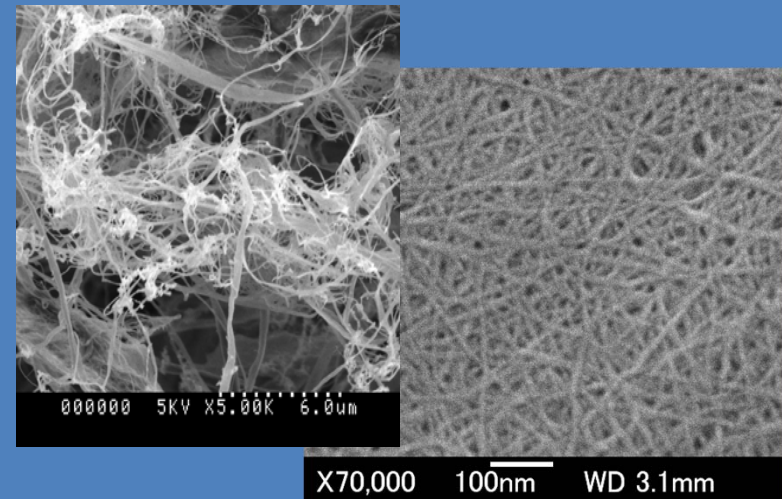
ナノセルロース

- ナノファイバー:CNF 幅:4-100nm,長さ:5 μ m以上(機械的解繊)
ナノクリスタル:CNC 幅:10-50nm,長さ:500nm
(化学的手法、酸加水分解)
- 高比表面積:250-300m²/g
- 軽量・高強度:鋼鉄の1/5の軽さで5倍以上の強度(アラミド繊維)
- 熱変形が小さい:ガラスの1/50。 -200~+200 $^{\circ}$ Cで弾性率不変。
但し200 $^{\circ}$ C以上で熱劣化。

CNC



CNF

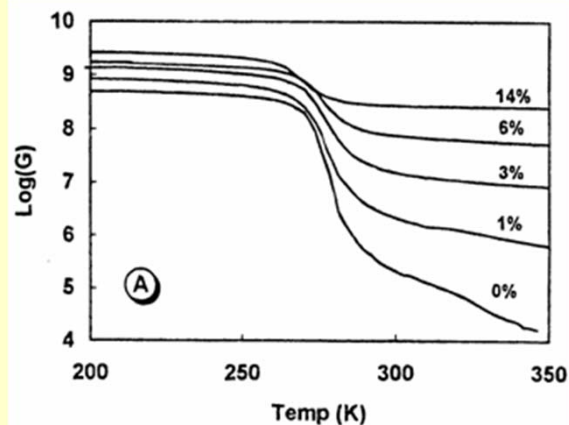
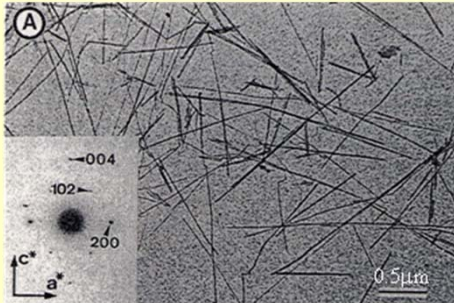


ナノセルロースのバイオニア研究

ラテックスのBNF補強 CERMAV, CNRS, France, 1995

セルロースナノウィスカーによる補強(ウィスカーを1-14%含有)で、ラテックスのゴム状態での弾性率を飛躍的に向上。BNFのバイオニア研究。

Favier V, Chanzy H, Cavaille J Y. *Macromolecules*, 1995.

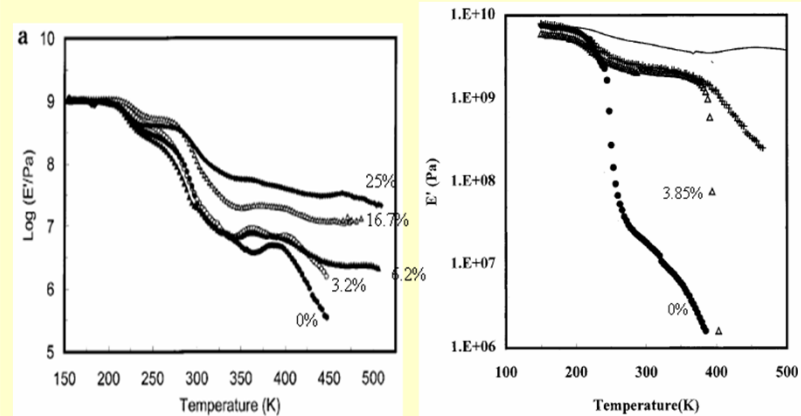


ナノファイバーとデンブンの複合 CERMAV, CNRS, France, 1998

ナノファイバーの方が、ナノウィスカーより少量の添加で高い補強効果が得られることを示した。Dufresneらのグループは、チュニケート、ビートやジャガイモ、多肉植物等、様々な原料から作製したセルロースナノウィスカーを用いてラテックスや可塑化デンブン、ゴムの補強を行い、数多くの論文を書いている。

Dufresne A, Vignon M R. *Macromolecules*, 1998.

Angles M N, Dufresne A. *Macromolecules*, 2001.

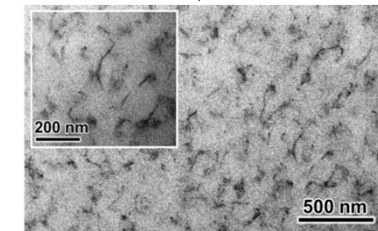
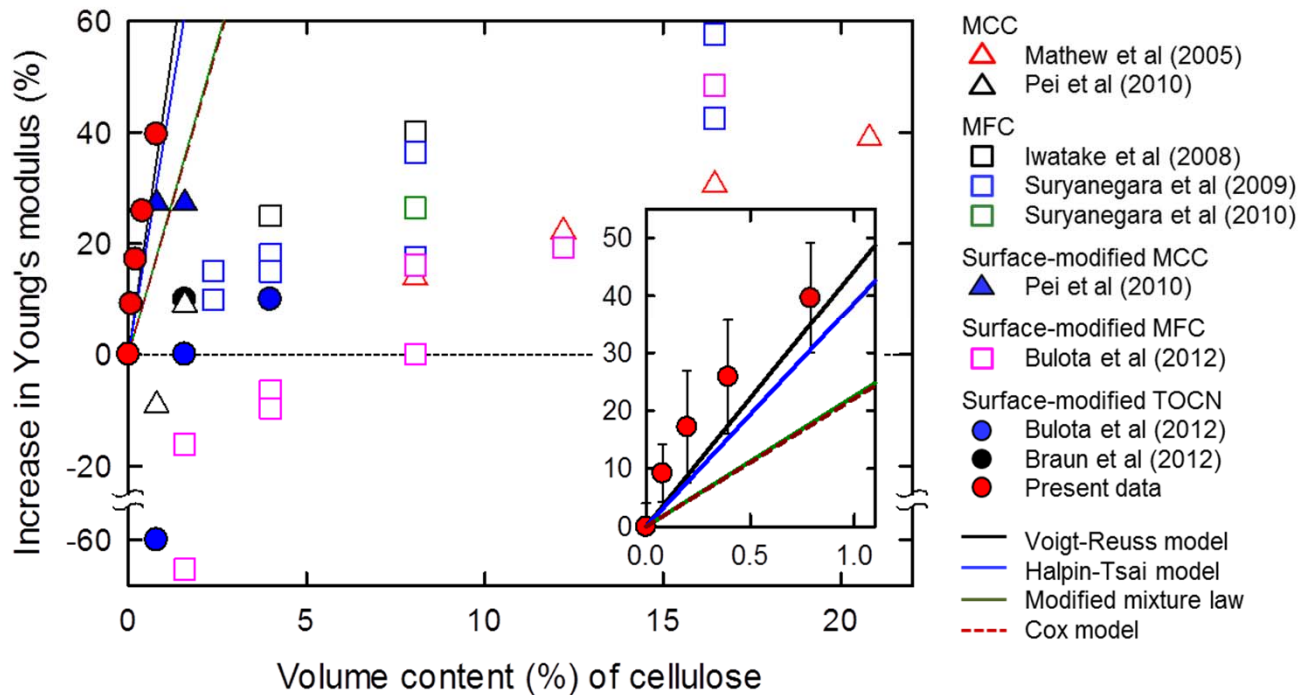
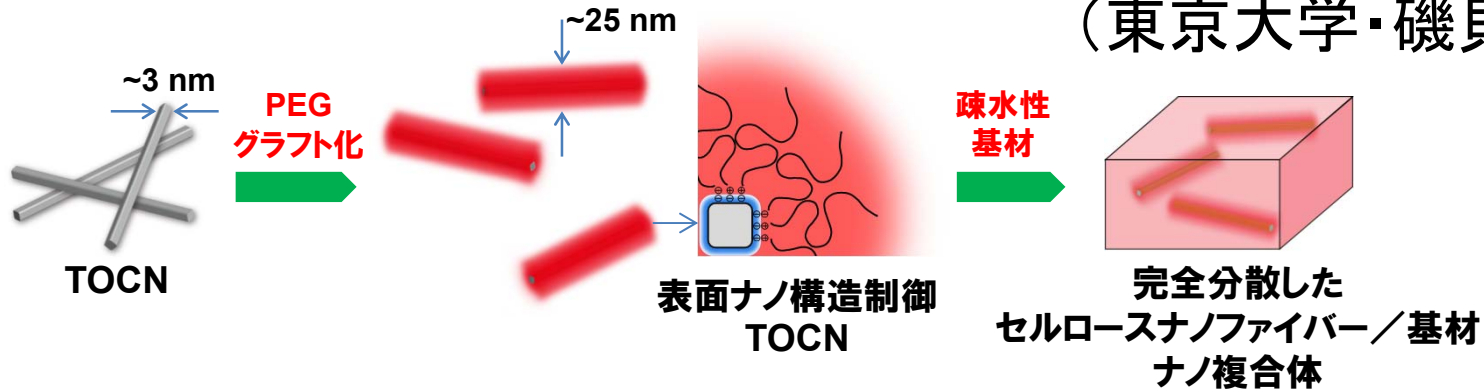


ナノウィスカー補強

ナノファイバー補強

TOCNの表面疎水化スイッチ機能によるPLLA中でのナノ分散

(東京大学・磯貝先生)



SWCNTとの比較

(東京大学・磯貝先生)

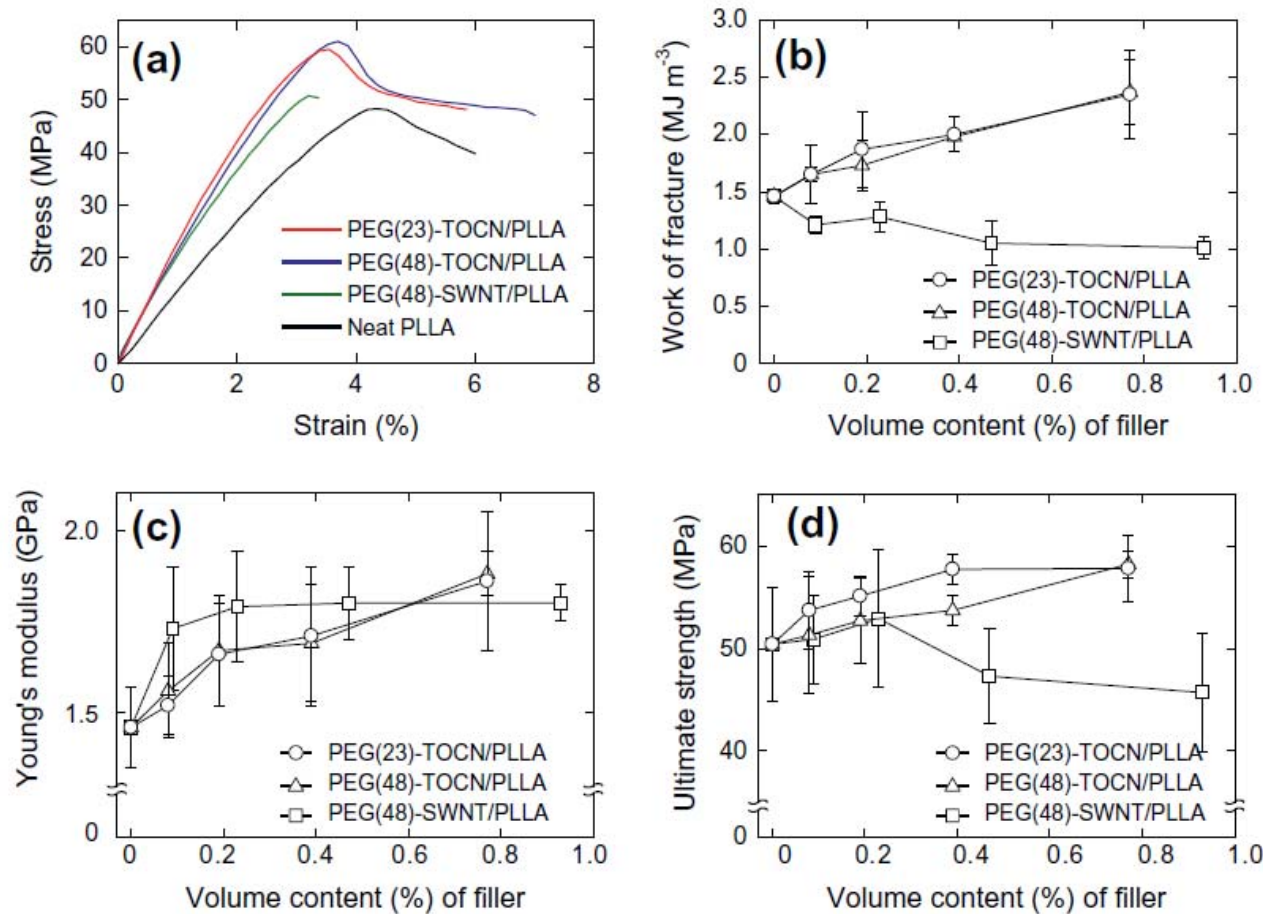
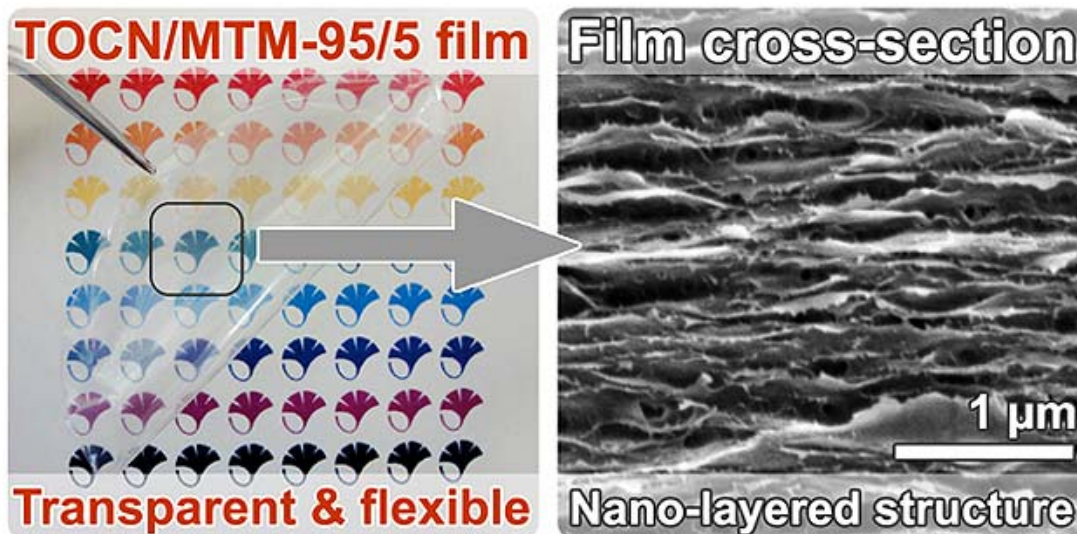


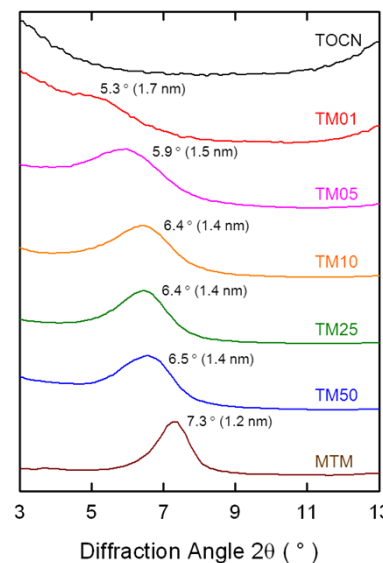
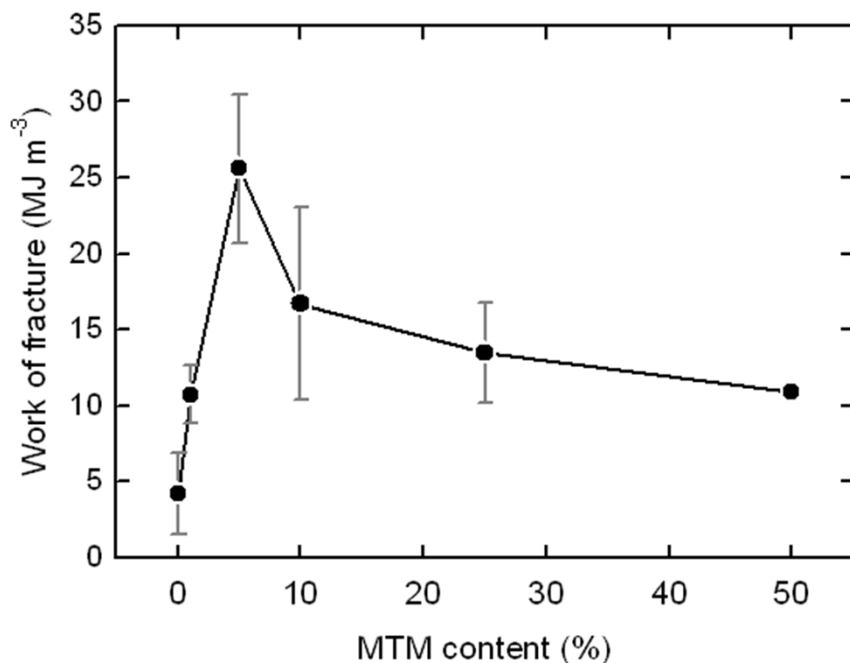
Fig. 5. Tensile properties of PEG(23)-TOCN/PLLA, PEG(48)-TOCN/PLLA and PEG(48)-SWCNT/PLLA composite films with different filler contents: (a) stress-strain curves of neat PLLA and composites containing 1.0 wt% of filler, (b) work of fractures, (c) Young's moduli, and (d) ultimate tensile strengths. Error bars represent the standard deviation.

Comparison of mechanical reinforcement effects of surface-modified cellulose nanofibrils and carbon nanotubes in PLLA composites (*Comp. Sci. Technol.*, 2014)

TEMPO酸化セルロースナノファイバーと ナノクレーとのナノ積層複合体形成の高強度・高ガスバリア性



	TOCN	TOCN/MTM 95/5 film
Density (g cm ⁻³)	1.48	1.99
Young's modulus (GPa)	12	18
Tensile strength (MPa)	210	509
Elongation at break (%)	3.2	7.6
Work of fracture (MJ m ⁻³)	4.2	25.6
Oxygen permeability at 0% RH (mL)	0.03	0.006



(東京大学・磯貝先生)

Wu et al., *Biomacromolecules* (2012)

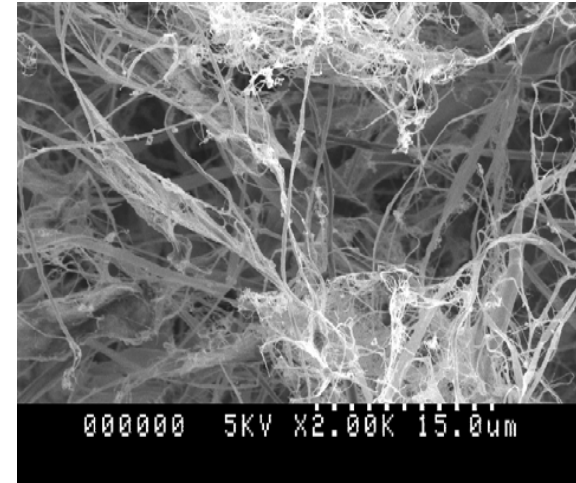
様々な用途

食品用途：汎用化成品の10-100倍価格



ナタデココ(バクテリアセルロース、
フジッコ(株))

タケノコ、もやし、レタス、、、、



食品添加物として利用されている
ナノセルロース, MFC、
10nm-10 μ m, ダイセル化学



食品添加物として利用されている
セルロース微粉末、10-50 μ m,
KCフロッグ、日本製紙ケミカル

セルロースナノファイバー技術を利用したソフトクリームの開発

日世株式会社

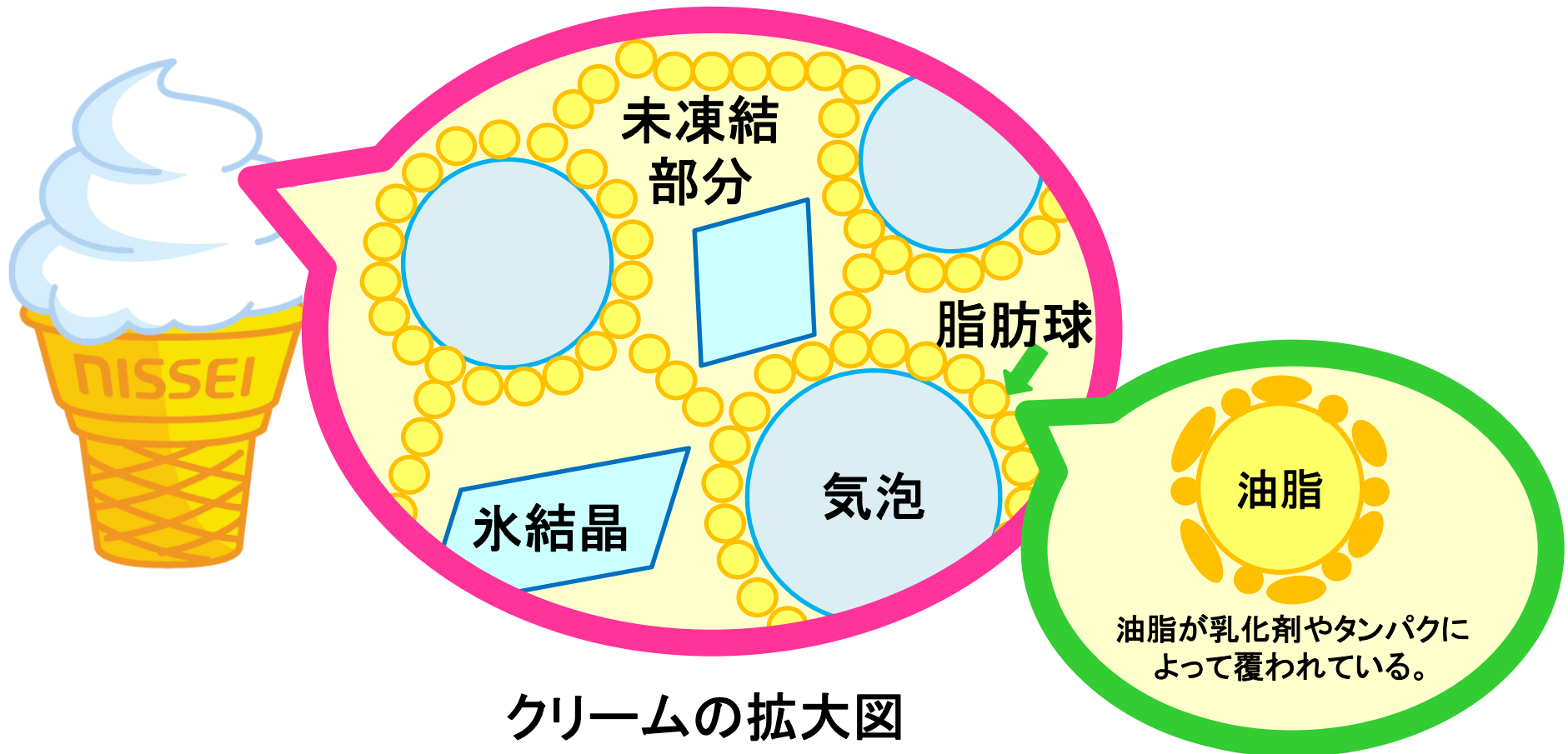


ロッキー&セイちゃん

『ソフトクリーム』を
日本で初めて紹介した会社

< 溶けないソフトクリームの開発 >

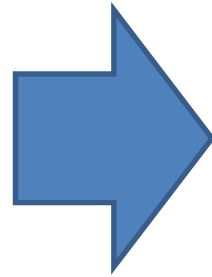
【ソフトクリームの構造】



クリームの拡大図

脂肪球の拡大図

課題：たれ落ち





【保持時間の評価】

35°Cインキュベーター内に静置（無風環境）



CNF:0.1%添加

ビデオ



CNF:0.1%添加



《試験結果(屋外)-2/3》

【試験開始時】



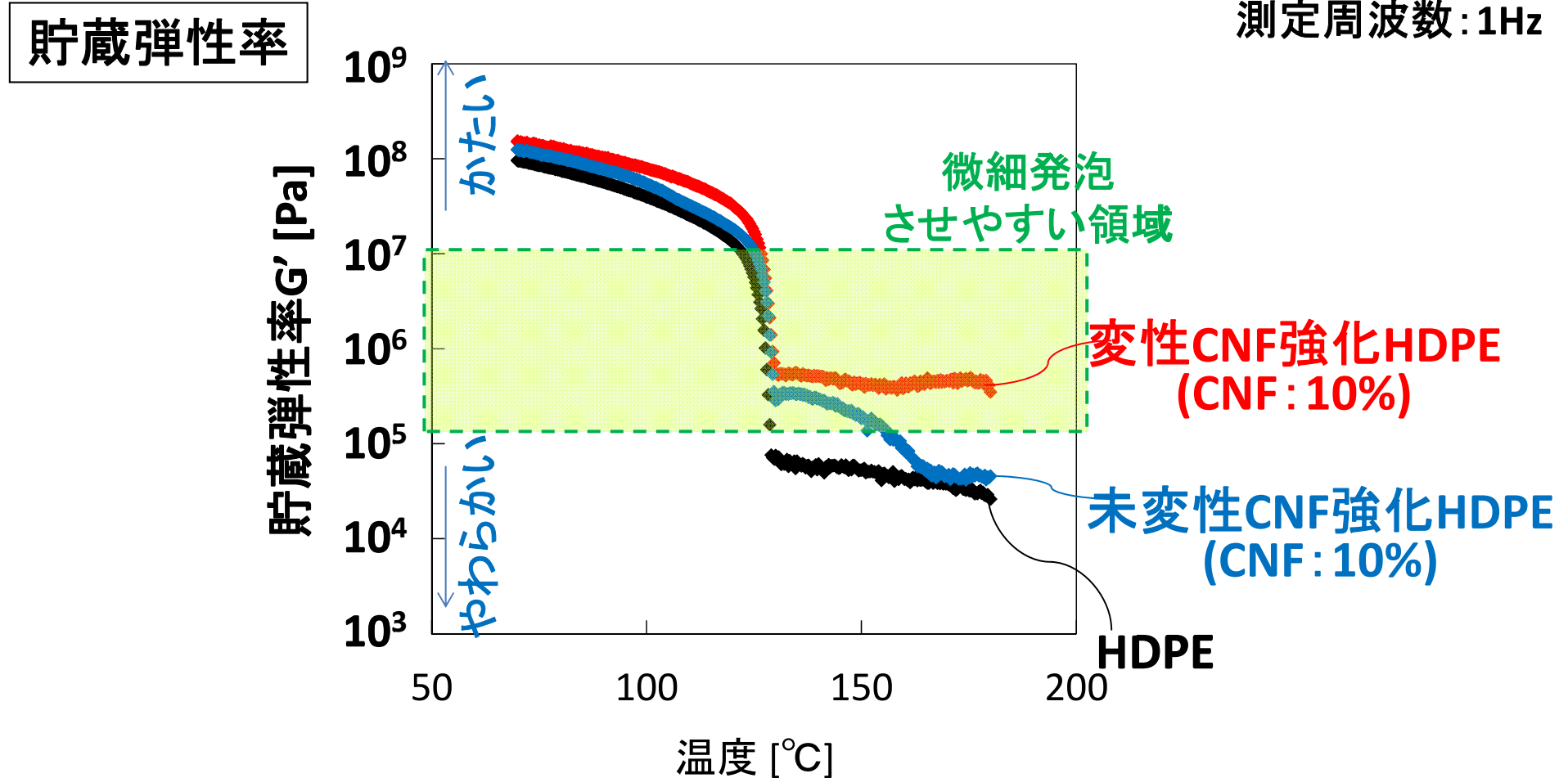
【5分後】



発泡材料@京都市産技研

変性CNF強化ポリエチレンの発泡成形性

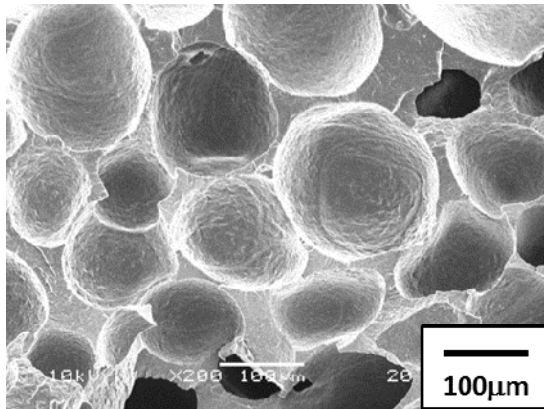
測定周波数: 1Hz



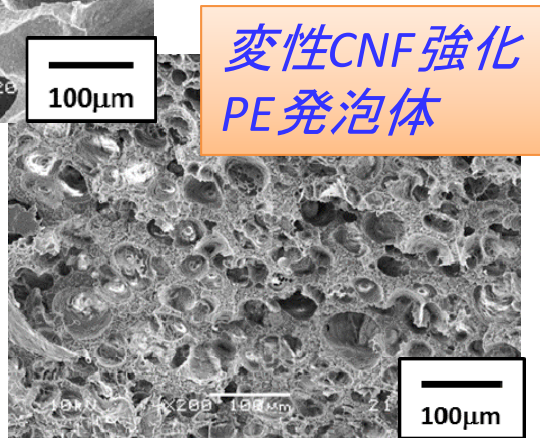
変性CNF強化HDPE:
熔融状態のかたさ
大幅に上昇

微細発泡成形性の向上
(微細発泡可能な温度領域の拡大)

変性CNF強化PE発泡体



PE発泡体
(比重:0.46)

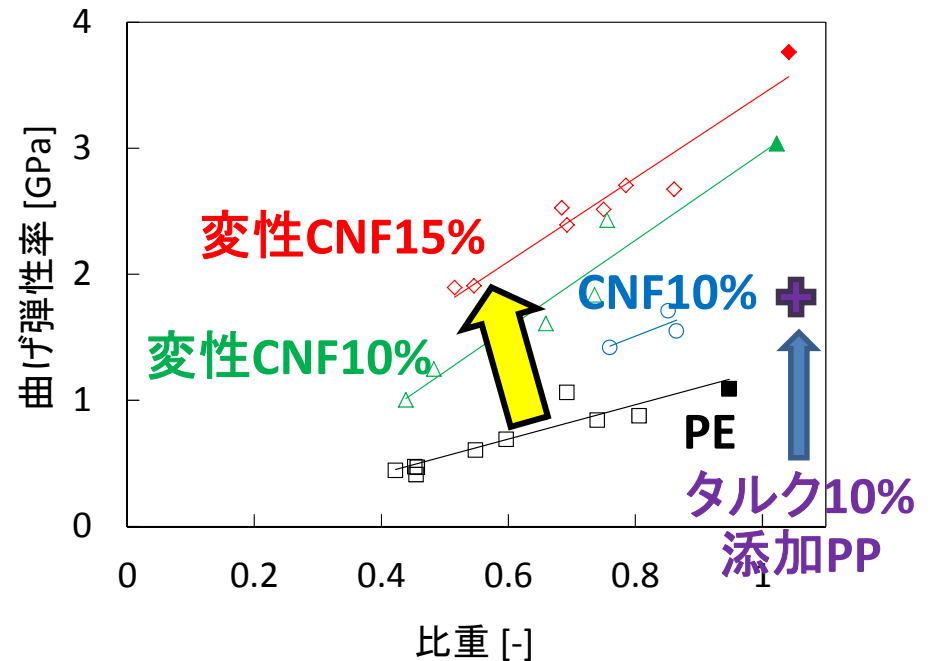


変性CNF強化
PE発泡体

変性CNF強化PE発泡体
(比重:0.44、CNF:10%)

曲げ弾性率

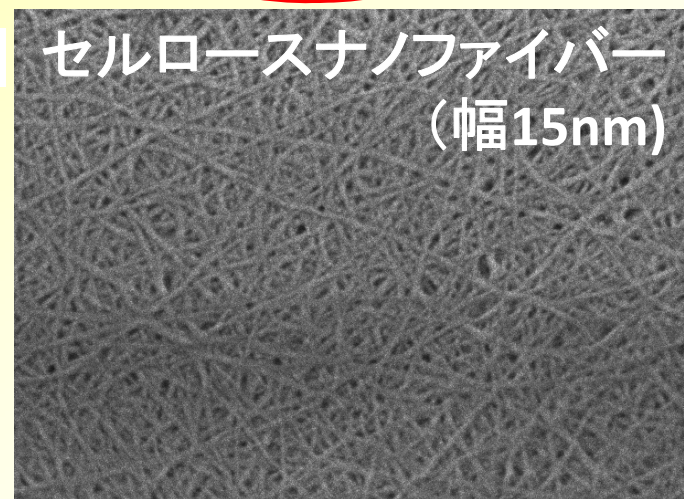
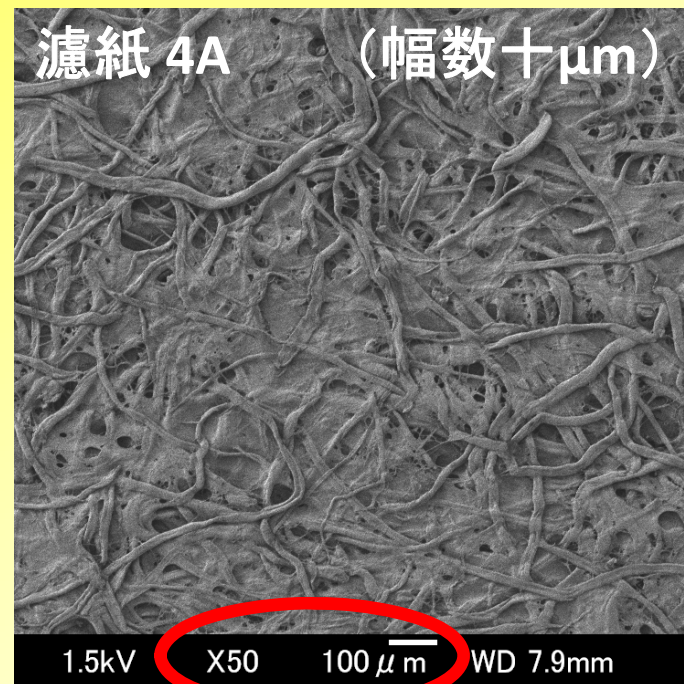
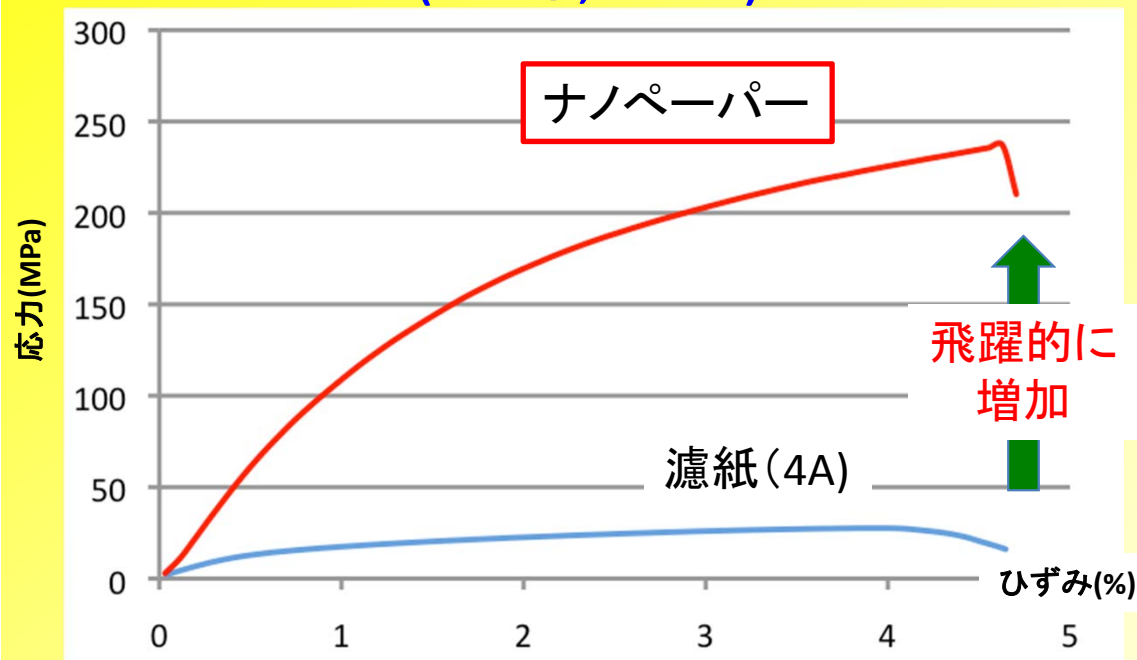
※プロット
白抜き:発泡体
塗潰し:未発泡体



軽量・高強度は材料の基本:

変性CNFの補強効果・気泡微細化効果により、ポリエチレン未発泡体よりも軽量で高弾性、高強度な微細発泡体が得られた。

セルロースナノペーパーの引張特性 (阿部,2011)



セルロースナノペーパー

軽量 (密度: 1.5 g/cm^3)

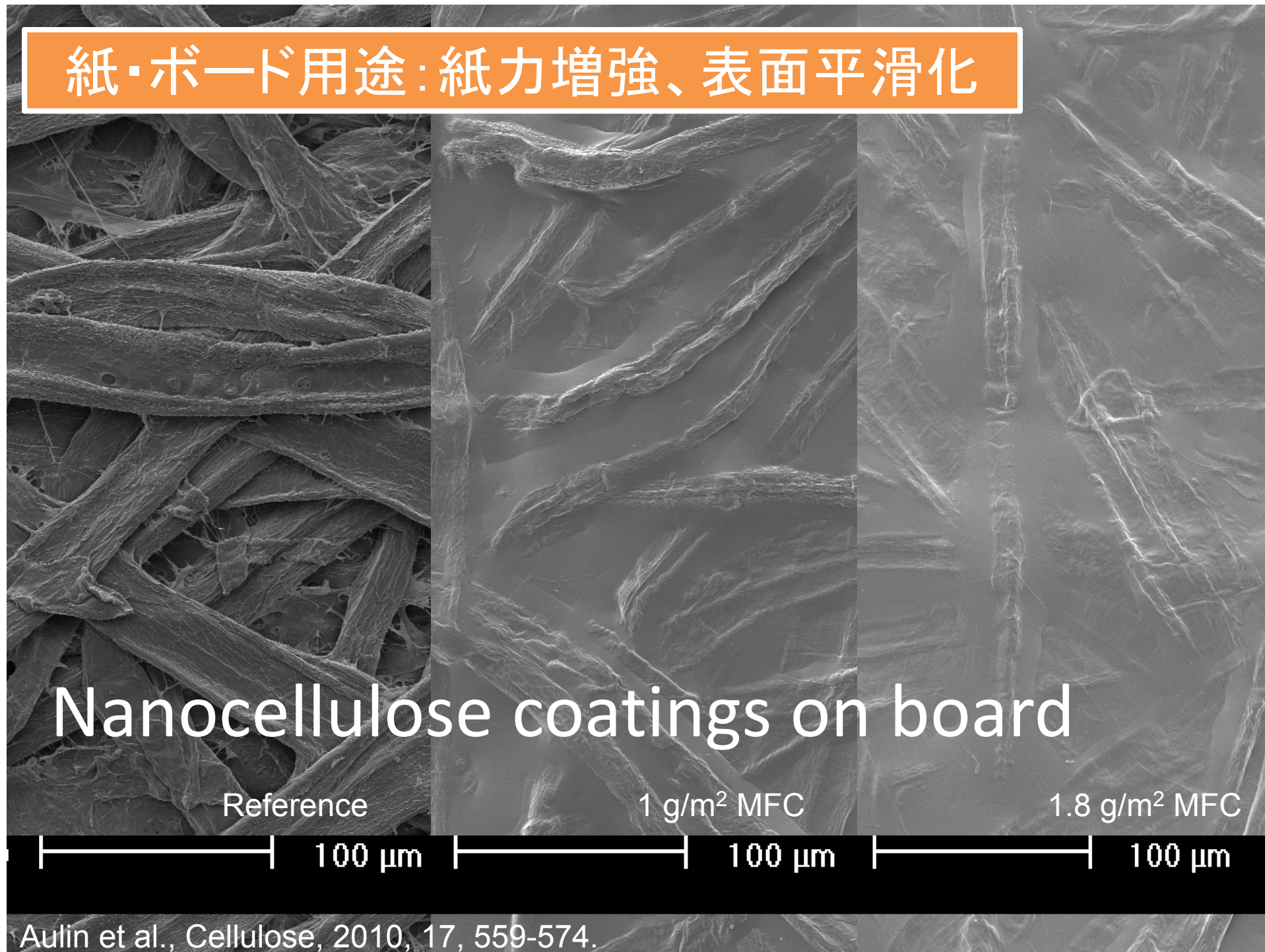
高弾性 (ヤング率: 14-15 GPa)

高強度 (引張強度: 250 MPa)

低熱膨張 (熱膨張係数: 6-9 ppm/K)

高強度ナノポアフィルター？

紙・ボード用途：紙力増強、表面平滑化



Nanocellulose coatings on board

Reference

1 g/m^2 MFC

1.8 g/m^2 MFC

$100 \text{ }\mu\text{m}$

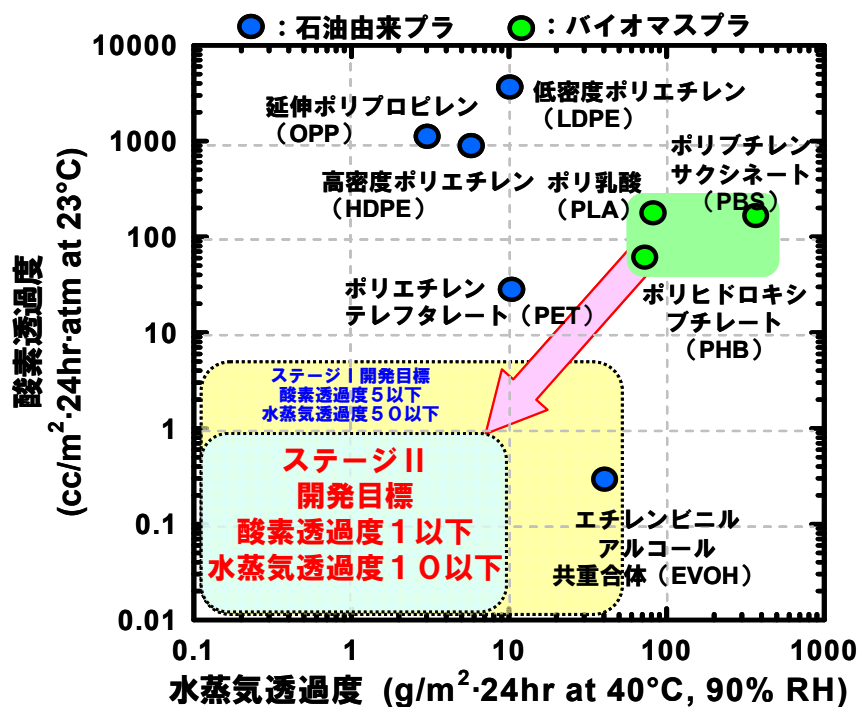
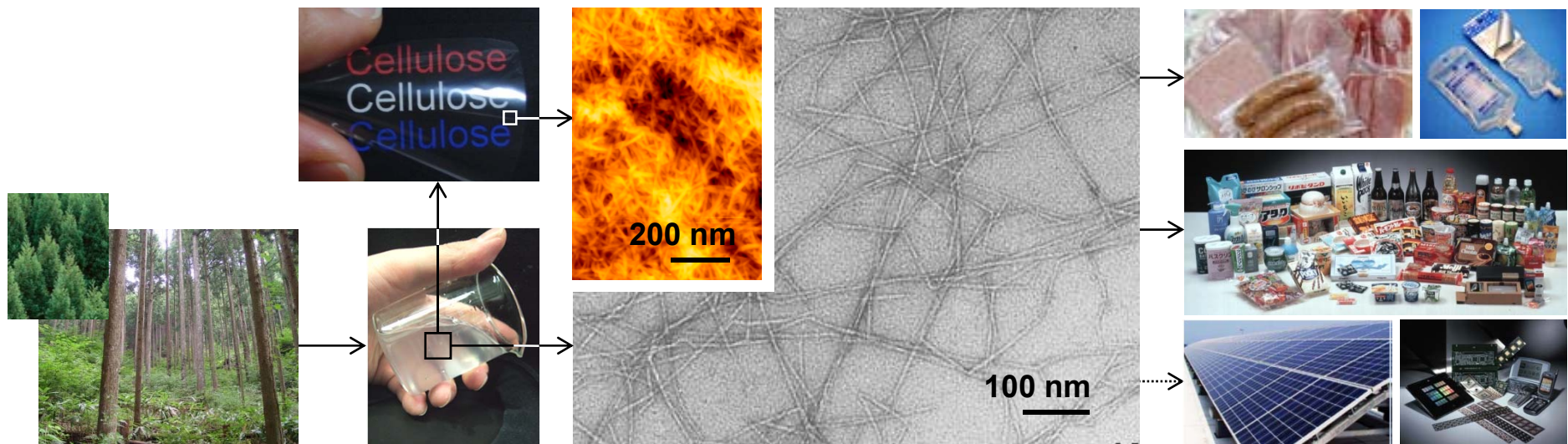
$100 \text{ }\mu\text{m}$

$100 \text{ }\mu\text{m}$

NEDO ナノテク先端部材研究開発プロジェクト概要:2007~2012



NEDO ナノテク先端部材研究開発プロジェクトステージII: 目標と課題

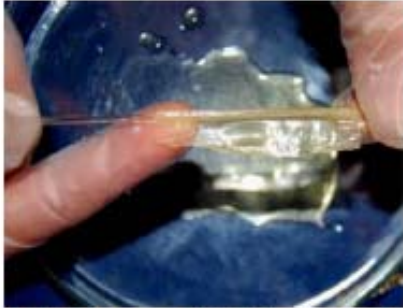


克服すべき課題

- ①製造の効率化, 最適化による低価格でのナノファイバーの生産
- ②触媒等の新規薬品およびナノファイバーの安全性
- ③ナノファイバーの性能アップ(さらなるバリア性, 耐水性など)
- ④疎水性汎用プラスチックとのナノ複合化
- ⑤TOCN分散液の高濃度化
- ⑥TOCNの乾燥→再ナノ分散化
- ⑦最終の包装材料までの加工
- ⑧TOCNの用途拡大



医療用途



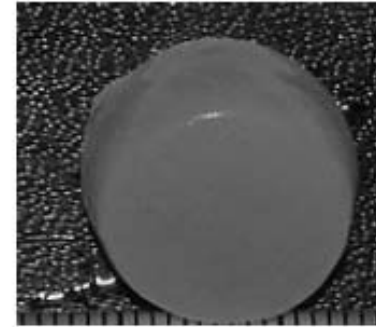
AP Mathew, LTU, Sweden

人工腱



P Gatenholm, Chalmers, Sweden

人工血管



Ch Eyholzer et al, EMPA, Switzerland

線維軟骨

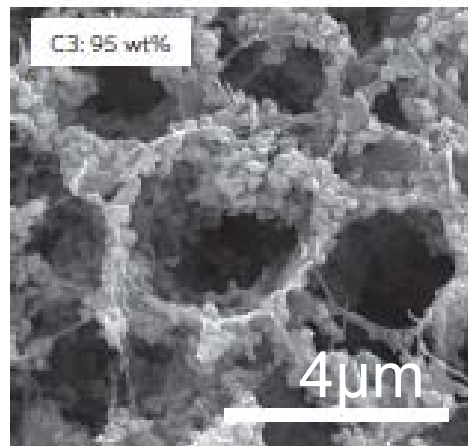
・触媒・担持体

・フィルター

・セパレーター

・繊維（紡糸）

・化粧品



軽量・高強度エアロゲル



CNFに担持した磁性体粒子。磁石に反応して変形。

R.T. Olsson, et al., *Nature Nanotech.*, 2010

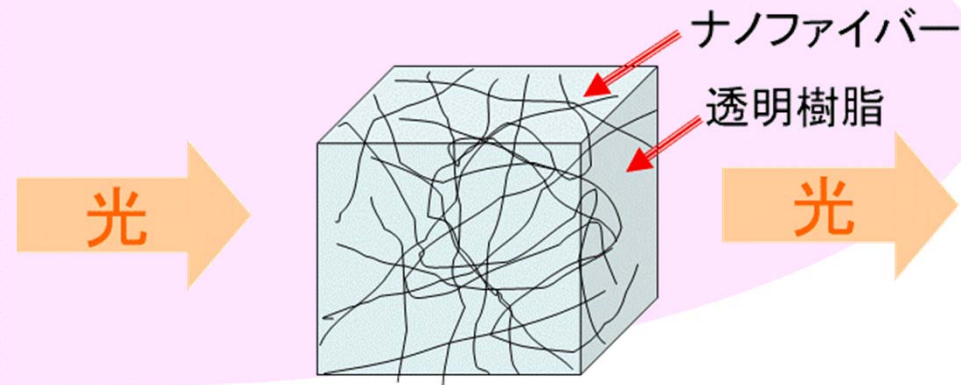


がっちりマンデー 平成25年1月20日放送

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。

ナノファイバー強化
プラスチック



透明・フレキシブル・低熱線膨張



京大・生存研：
CNF強化低熱膨張透明シート

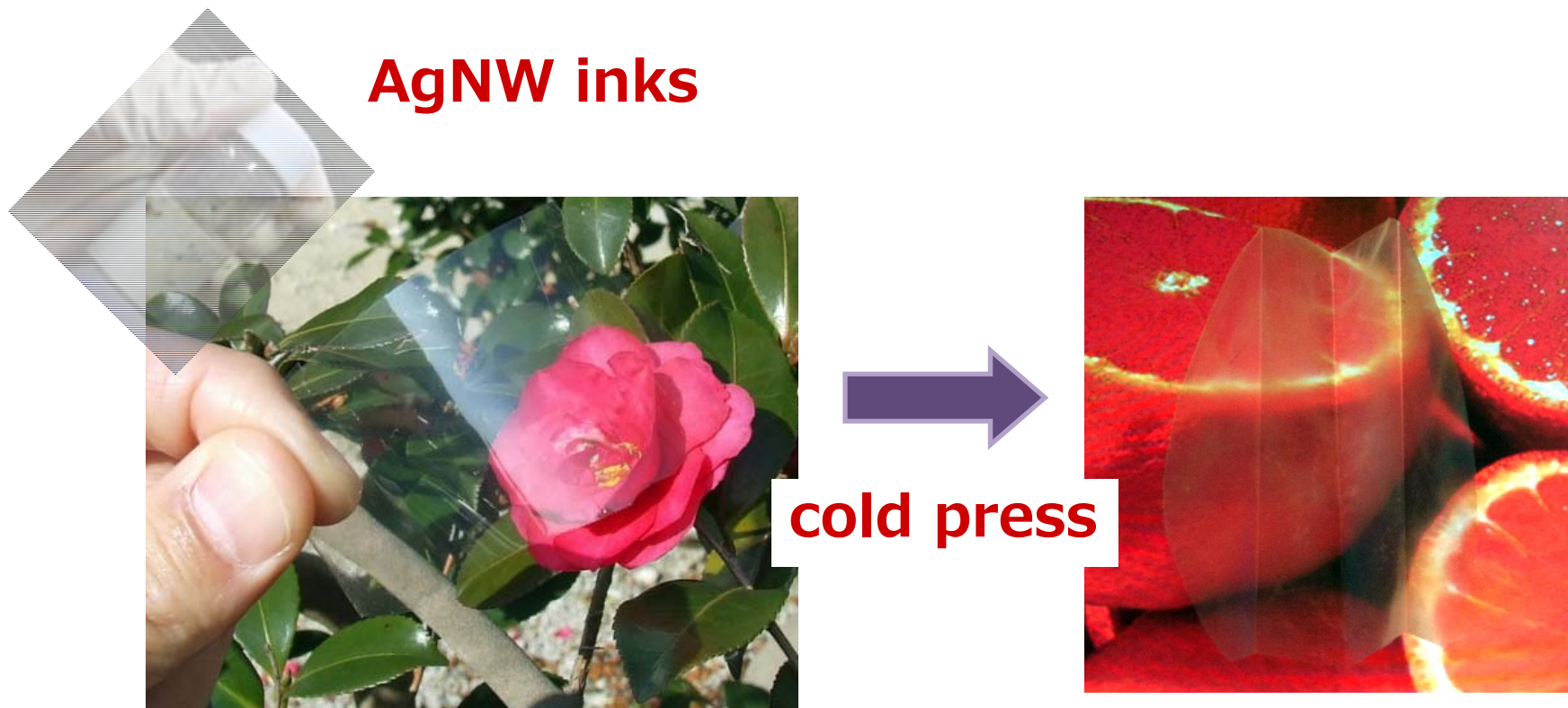


京大・生存研：有機EL素子



大阪大・能木、辛川
有機薄膜太陽電池

Foldable transparent electrodes using AgNWs and cellulose nanofibers



Transparent nanopaper

Foldable transparent electrode
 $10 \Omega/\square @ 88\%$

大阪大学、能木、唐川、2012

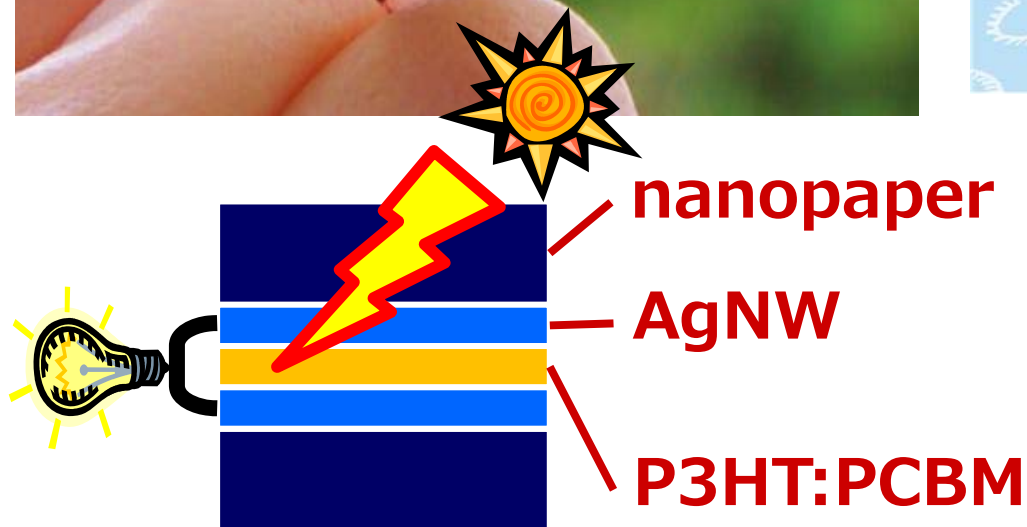
Paper solar cell

Highest PCE* : 3%

(*Power Conversion Efficiency)

The same as "ITO & Glass"

Due to its high portability,
you can get power in anywhere.



大阪大学、能木、唐川、2012

構造用途



Cellu Comp, Carrot Stix™
www.cellucomp.com

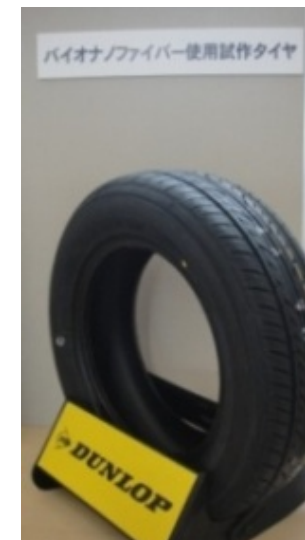
ニンジン残渣から取り出したCNFで強化した釣り竿: Cellu Comp, 英国



CNF強化ポリ乳酸樹脂コンパウンドの製造と射出成形品: 100%バイオ

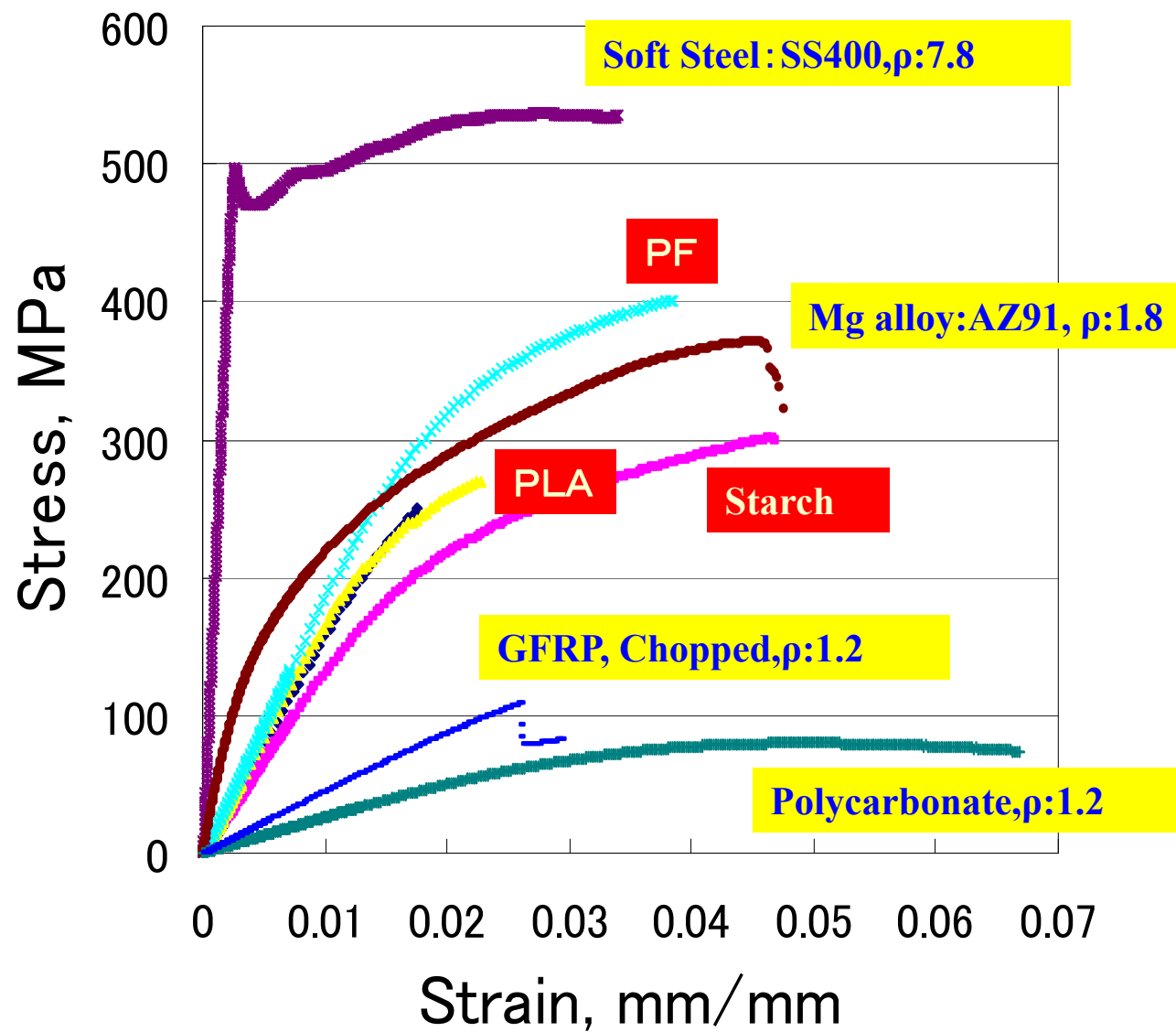


変性CNF強化ポリエチレン樹脂の射出成形品

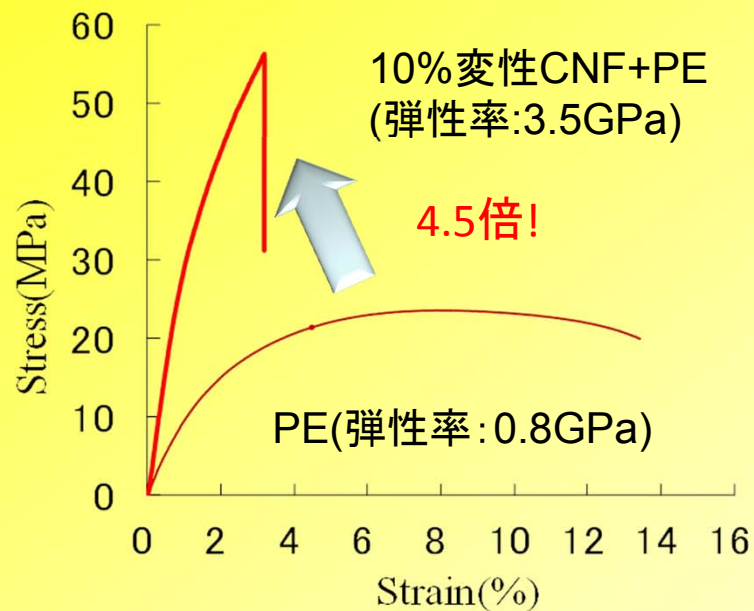


CNF強化天然ゴムを用いたタイヤ: 実車走行試験へ

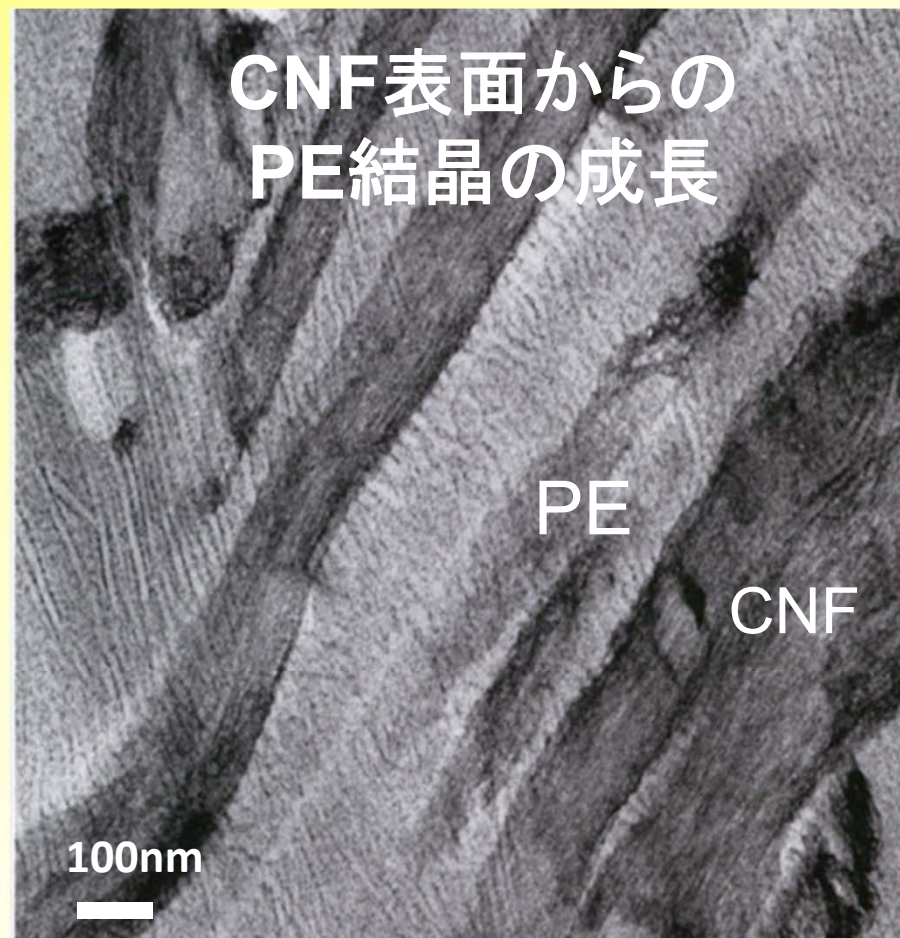
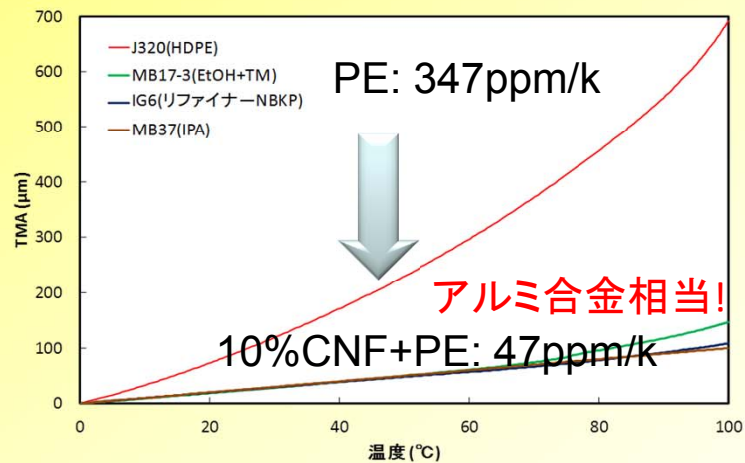
セルロースナノファイバー材料の強度特性比較



ナノ構造を精密制御する化学変性CNFの開発



線熱膨張係数



その他

- のびない麺
- 3Dプリンター
- ドラッグデリバリー
- シェールガス
- * * * *

ナノセルロース材料の実用化に向けて @京都大学生存研

オレフィン樹脂との複合化:

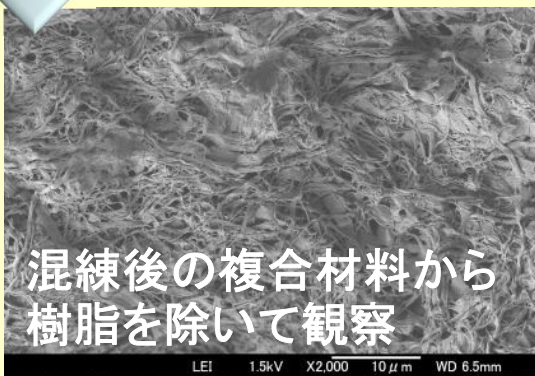
変性パルプを樹脂ペレットと溶融混練するだけ!

溶融混練中にナノ解繊!

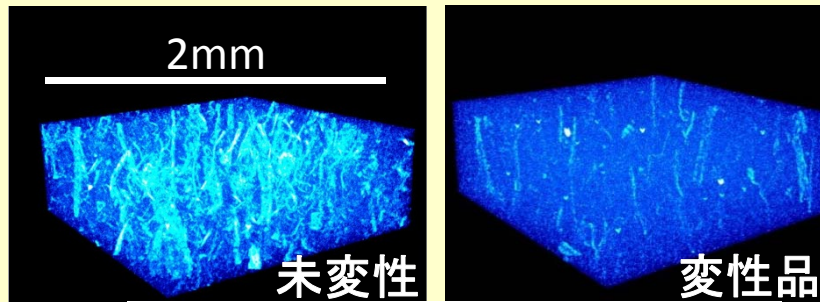
変性パルプ/添加剤混合物
(マスターバッチ)



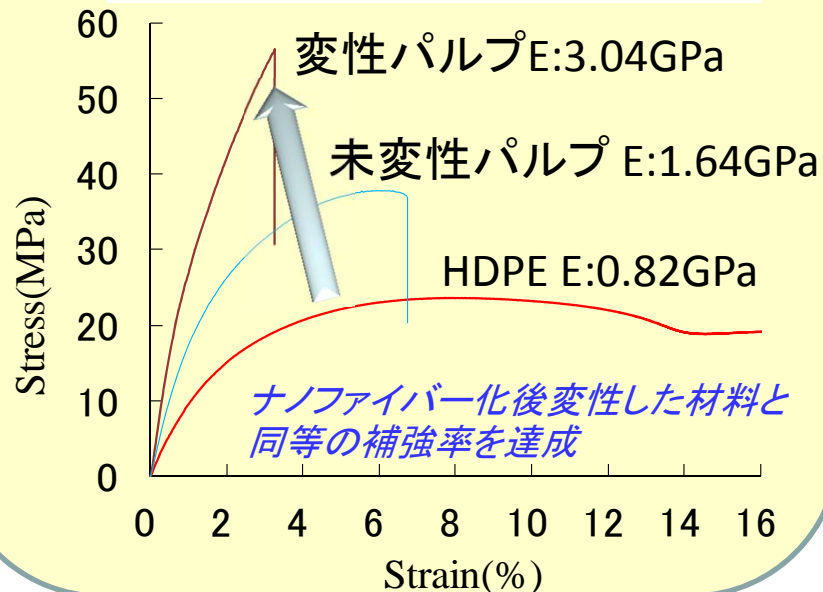
樹脂ペレットと溶融混練



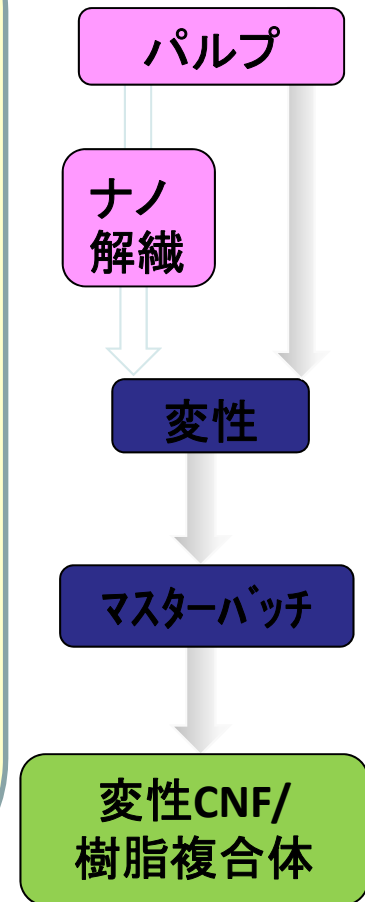
パルプから直接製造!



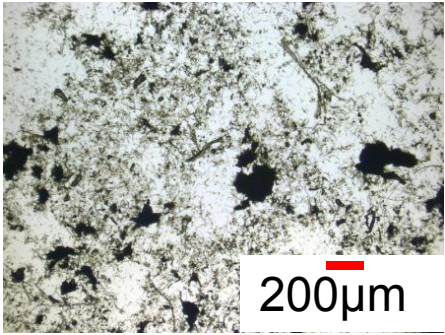
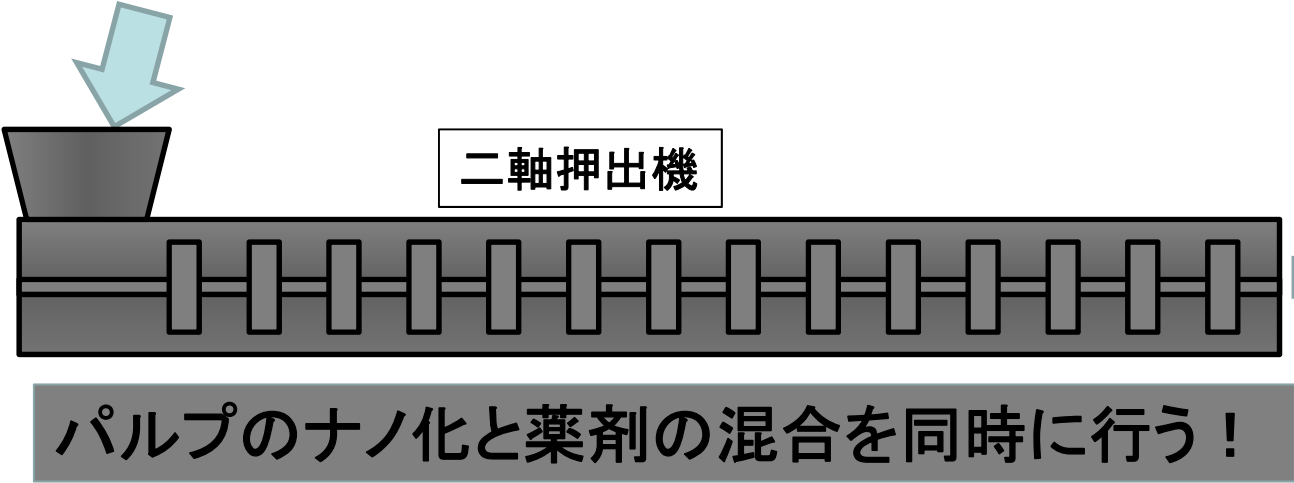
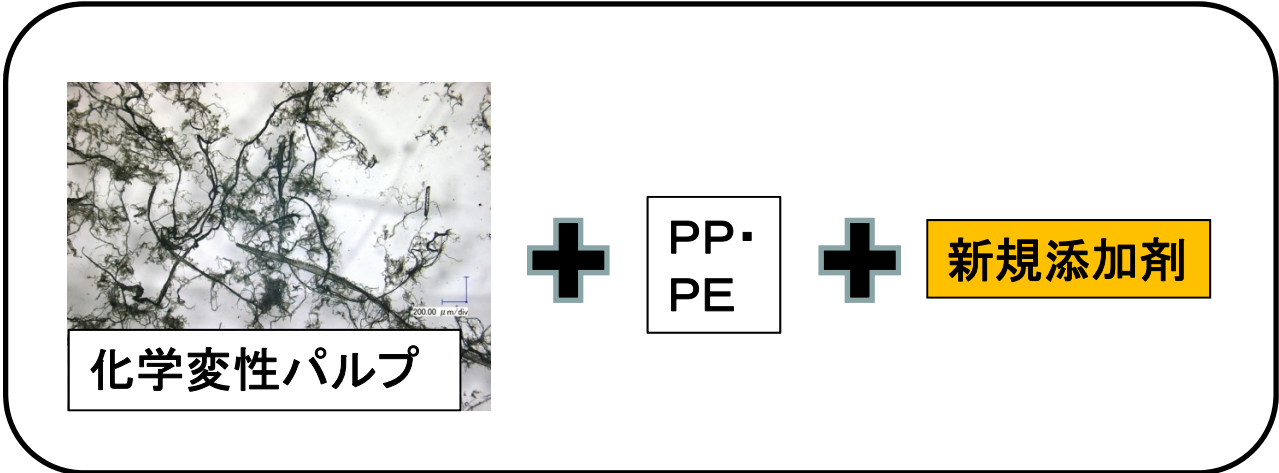
溶融混練物のX線トモグラフィ



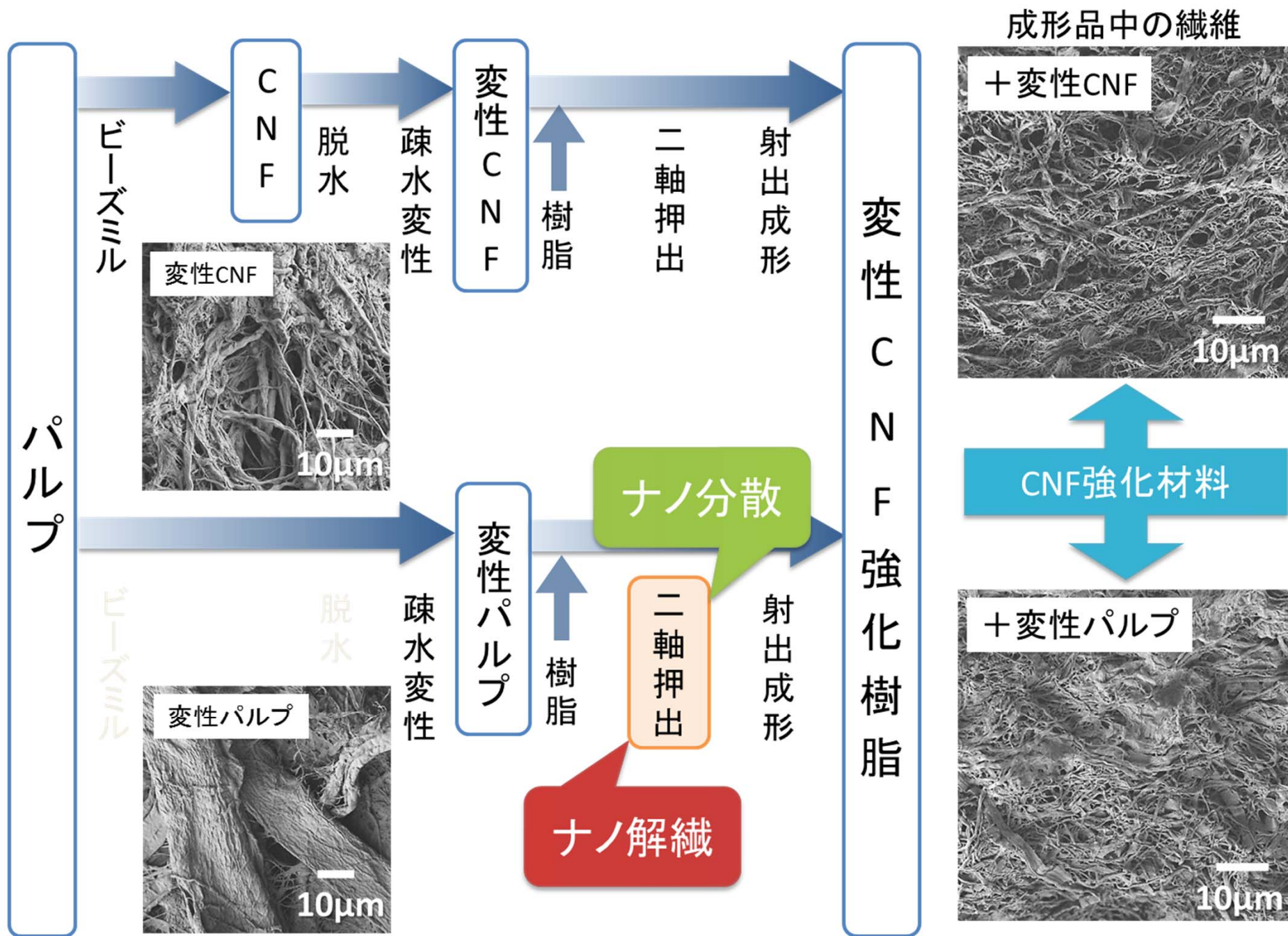
生産性が 飛躍的に向上



CNF強化PO樹脂材料の作製



CNF含有混合物
固形分30~50%



CNF強化樹脂材料の水平展開

機械・プラント
メーカー協力



2030年に国内構造用プラスチック(生産量:800万トン)の20%をBNFに置き換え、プラスチック成形品の強度を保ちながら平均で重量を20%低減(薄肉化)する。さらに、バイオプラスチックを添加し全構造用プラスチックの植物度を50%にする。

持続型バイオマス資源に基づく新産業創出とCO₂削減

現状

ナノセルロース製造から複合材料まで、研究としては、日本がリードしている。

しかし、カナダ、米国、北欧といった海外は林産・製紙業を背景に 事業レベルのナノセルロース製造と官主導の組織的な用途開発、国際標準化を急速に展開している。

- ・ プラントを建て、大量に作製し、世界的に配布開始。
- ・ 国や自治体が主導となり、国際標準化の議論をリードするとともに数十億規模での予算や多数の人数を投じた組織的なコミュニティ・チームにより、用途開発を一斉に開始。

FPINNOVATIONS(カナダ)CNC 10kg/week@New pilot facility

ALBERTA INNOVATES-TECHNOLOGY FUTURES (カナダ) ... CNC 100kg/day@pilot facility

BIO VISION TECHNOLOGY INC. (カナダ) ... CNC 4 tons/year

CELLUFORCE (カナダ)CNC **1 tons/day**

THE US FOREST SERVICE'S FOREST PRODUCTS LABORATORY(米国) ...CNC 35-50kg/day

THE US FOREST SERVICE with the University of Maine (米国) ...500kg/day @CNF Plant

VTT(フィンランド) **CNF 1tons/day**

INNVENTIA (スウェーデン) ...CNF 100kg/day

2012.6 Update



懸念・危機感

日本は、「製造する機能」に遅れ。
大規模で組織的な用途開発が不足。

このままでは、カナダ・米国・北欧で、ナノセルロース材料の用途開発が急速に進み、用途特許が多数出願されます。

⇒日本の川下企業のナノセルロース材料の
事業化に支障。

日本がいくら研究レベルで進んでいても、
広く事業化できなくなります。



解決策

1. 早急に「製造する機能」の確保を

- ・ 製紙会社、化学会社が製造
- ・ 上記会社と共同でベンチャーを立ち上げて製造？
- ・ 様々な動きを並行、ほか選択肢？

2. 製造した材料を川中・川下企業に流す体制の迅速な構築を

⇒日本における用途開発の活発化。
日本で用途特許を早急に確保！



ナノセルロースフォーラム



未来材料としてのCNF

✓ 価格競争力

Dissolving pulp (× 30,000)

Abe, 2007

産業資材としての
セルロースナノファイバーの可能性

5-10円 /kg (木材) or 60-80円 /kg (パルプ)

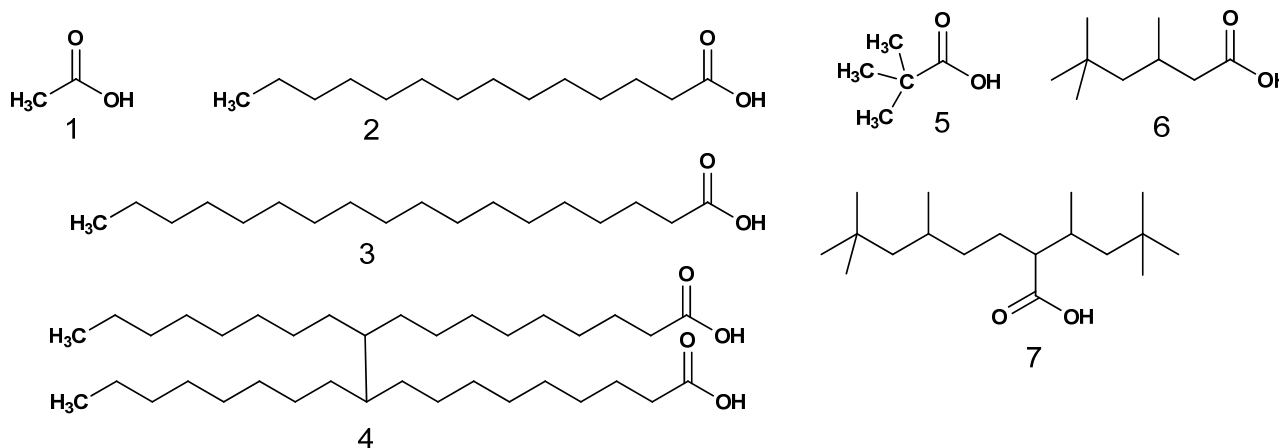
500nm

✓ 価格競争力

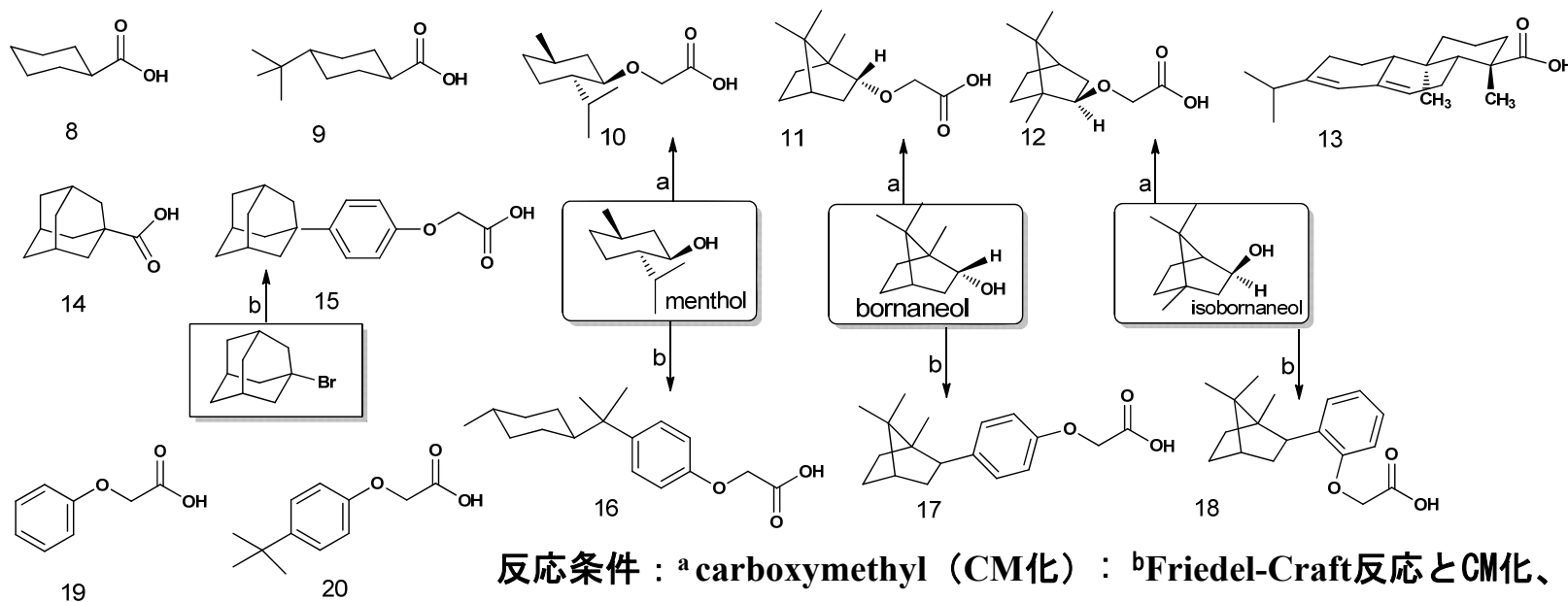
✓ 化学修飾のしやすさ・バリエーション

CNFの疎水化(エステル化)に用いたカルボン酸(大きさと形状)(PPとPE用)

鎖状脂肪族カルボン酸



環状脂肪族カルボン酸



セルロース誘導体の用途

- 繊維・衣料: 繊維(CA, RC)、軽糸・捺染用糊剤(CMC, MC, HEC)、不織布バインダー(HEC)
- 食品・飼料: 乳化安定剤、飲料、パン製造、ソース類、ゼリー、缶詰(CMC, HPC, MC)、インスタントラーメン(CMVC)
- たばこ: フィルター(CA)、再生たばこバインダー(CMC)
- 化粧品: ハンドクリーム、ローション(CMC, HEC, HPC, MC)
- 家庭用品: 歯磨き粉(CMC)、液体洗剤、シャンプー、リンス(HPC, MC, CMC)、マッチの防湿(CAB, EC)、紙おむつ、生理綿(CMC)
- 医薬品: 乳化安定剤(CMC)、造粒剤(CMC, HPC)、コート剤、胃溶性(CMC, HPMC)、腸溶性(HPMCPh, CAPH)、ガーゼ、包帯(OC)
- 写真・印刷・記録剤: フィルム(CA)、インキ安定剤(CN, EC)、磁気テープバインダー(CN)
- プラスチック・フィルム: 成形(CA, CAP, CAB, CN, EC)、包装用フィルム(RC, CA)
- 製紙: サイズ剤(CMC, MC)、コート剤(EC)、繊維結合剤(HEC)
- 化学薬品・塗料・接着剤: 耐水性セロファン(CN)、乳化重合剤(CMC, HEC)、ラッカー(CN, CA, EC)、塗料(CMC, HEC, MC, EC, CAB, CAP)、
- レザー用接着剤(MC)、壁紙接着剤(EHEC)
- 医療: 人工腎臓透析膜(RC)、血漿交換濾過膜(CDA)
- 建材: モルタル添加剤(MC, CMC)、ボーリング用泥水剤(HEC)、繊維壁剤バインダー(CMC)、吸音剤(CA)、セメント添加剤(HEC)、木材表面塗装(EC, CAB)
- 土木・石油掘削: ボーリング用泥水剤(CMC, HECMC)、石油第2次回収(HEC)
- 陶器: バインダー(MC, CMC, HEC, CN)
- 火薬: 火薬・ロケット推進剤(CN)
- 電気: コンデンサー絶縁材料、エレクトロニクス材料 (CyEC)

CA: cellulose acetate, RC: regenerated cellulose, CMC: carboxymethyl cellulose, MC: methyl cellulose, HEC: hydroxyethyl cellulose, HPC: hydroxypropyl cellulose, CAB: cellulose acetate butylate, EC: ethyl cellulose, HPMC: hydroxypropyl methyl cellulose, HPMP: hydroxypropylmethyl cellulose phthalate, CAPH: cellulose acetate phthalate, CN: cellulose nitrate, CAP: cellulose acetate propionate, EHEC: ethylhydroxyethyl cellulose, CDA: cellulose diacetate, HECMC: hydroxyethyl carboxymethyl cellulose, CyEC: cyanoethyl cellulose

そして

An aerial photograph of a vast, dense forest. The majority of the trees are dark green, but there are several distinct patches of trees with yellow, orange, and red foliage, indicating the start of autumn. The forest covers a large, undulating area, with some lighter-colored paths or clearings visible.

日本には資源も知恵もある

国土の7割は「森林」