



NanoCellulose Symposium 2014

第250回生存圏シンポジウム

『セルロースナノファイバー』

～日本には資源も知恵もある～

KYOTO, JAPAN March 25, 2014

主催：京都大学生存圏研究所
京都市産業技術研究所
京都大学産官学連携本部

日程：2014年3月25日（火）

場所：京都テルサ テルサホール（京都府京都市）

◆プログラム

12:30-12:35 開会挨拶

12:35-13:20 <研究総括>

- 「京都大学生存圏研究所におけるセルロースナノファイバー研究のこれまでとこれから」

京都大学生存圏研究所 矢野浩之氏 1

13:20-13:40 <特別講演>

- 「ナノセルロースフォーラム」の設立ーナノセルロースの実用化に向けてー

経済産業省製造産業局 紙業服飾品課長 渡邊政嘉氏 19

13:40-14:40 <一般講演>

- 「セルロースナノファイバーによるゴムの補強」 兵庫県立工業技術センター 長谷朝博氏 23

- 「ミカン搾汁残渣に含まれるセルロースナノファイバーの分離」 愛媛大学 秀野晃大氏 33

- 「セルロースナノファイバーの電子デバイスへの応用」 大阪大学産業科学研究所 能木雅也氏 39

14:40-15:10 展示 / 休憩

15:10-17:10 <一般講演>

- 「透明紙の開発」 日本製紙（株）伊達 隆氏 45

- 「セルロースシングルナノファイバーからなる増粘剤の開発」 第一工業製薬（株）後居洋介氏 53

- 「セルロースナノファイバーの開発」 中越パルプ工業（株）田中裕之氏 63

- 「ナノセルロースを用いたガスバリア紙の開発」 大王製紙（株）大川淳也氏 67

- 「セルロースナノファイバー複合材料の成形技術開発」（株）日本製鋼所 時久昌吉氏 75

- 「セルロースナノファイバーによる樹脂高機能化」

王子ホールディングス（株）野一色泰友氏 81

17:10 閉会挨拶

17:10-17:40 展示

17:40 閉場

◆同時開催 ナノセルロース パネル展示

スギノマシン（株）、増幸産業（株）、吉田機械興業（株）、第一工業製薬（株）、中越パルプ工業（株）、大王製紙（株）、日本製紙（株）、王子ホールディングス（株）、星光PMC（株）、トクラス（株）、東京大学農学生命科学研究科、京都大学生存圏研究所生物機能材料分野、京都大学化学研究所高分子材料設計化学研究領域、大阪大学産業科学研究所セルロースナノファイバー材料研究分野、鳥取大学工学部応用化学講座、産業技術総合研究所バイオマスリファイナリー研究センター、京都市産業技術研究所、あいち産業科学技術総合センター（順不同）

主 催：京都大学生存圏研究所、京都市産業技術研究所、京都大学産官学連携本部

後 援：（独）新エネルギー・産業技術総合開発機構、経済産業省近畿経済産業局

（一財）バイオインダストリー協会、（公社）新化学技術推進協会、（一社）日本有機資源協会

（一社）西日本プラスチック製品工業協会、（公財）京都高度技術研究所

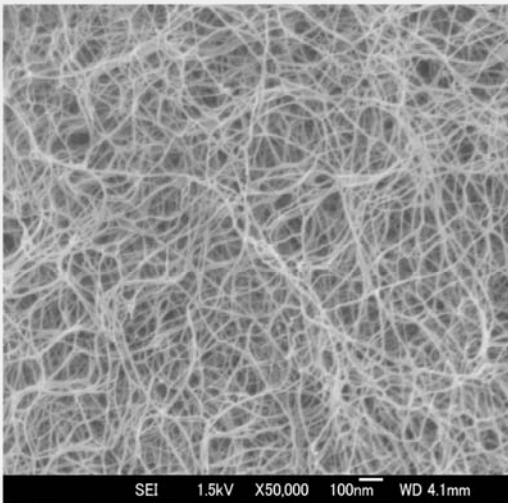
研究総括
京都大学生存圏研究所
矢野 浩之氏

京都大学生存圏研究所における セルロースナノファイバー研究のこれまでとこれから

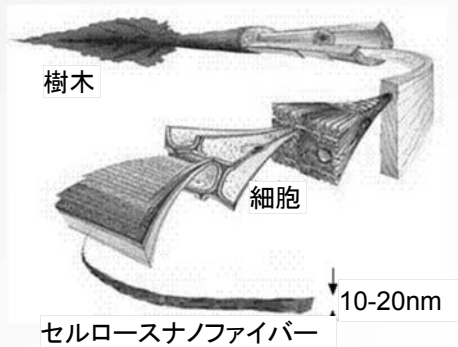


京都大学生存圏研究所 矢野浩之

セルロースナノファイバー



木材細胞壁中のCNF

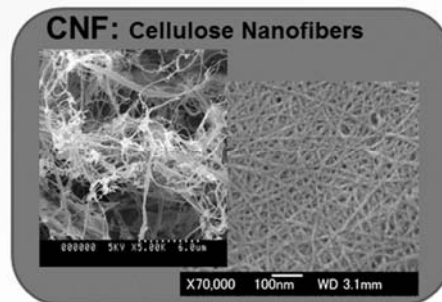
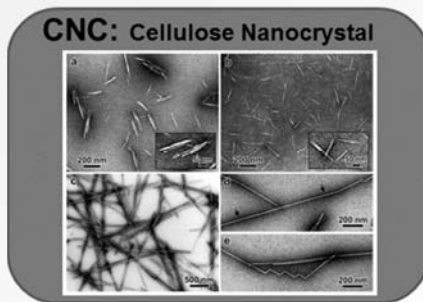


1兆トンの蓄積！

- 全ての植物細胞の基本骨格ナノファイバー
- 1兆トンの蓄積:持続的再生可能資源

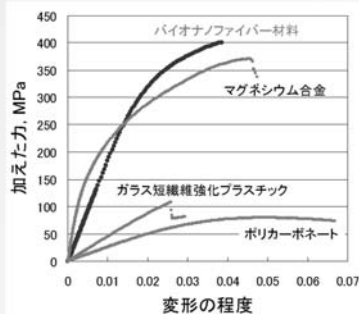
ナノセルロース

- CNF or NFC 幅:4-100nm 長さ:5 μ m以上(機械的解繊)
CNC or NCC 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・高弾性・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°Cで弾性率不変。但し200°C以上で熱劣化。
- 高熱伝導性:ガラス相当

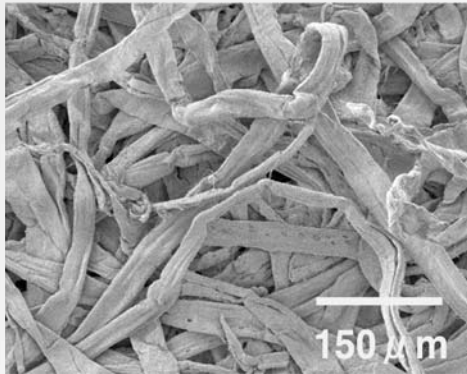


京都大学/生存研(2000~)

京都大学では、すべての植物資源から均一ナノファイバーを製造する技術開発を進めています。また、**鋼鉄並みの強度を有する環境対応型バイオ材料**の開発に成功しました。さらに、セルロースナノファイバーと透明樹脂を複合し、**ガラス並に熱膨張が小さい、フレキシブル透明材料**を開発しました。



セルロースナノファイバーの製造



2%濃度の水溶液



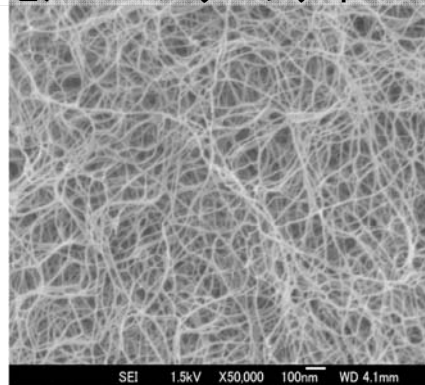
グラインダー



木材から製造した
セルロースナノファイバー

細胞壁中で観察される
セルロースナノファイバー

K. Abe, *et al.*,
Biomacromolecules, 2007



SEI 1.5kV X50,000 100nm WD 4.1mm

SEI 1.5kV X30,000 100nm WD 3.1mm

様々なバイオナノファイバー源

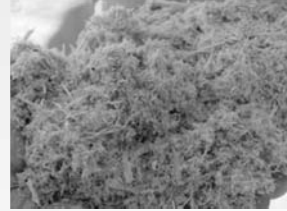
木材



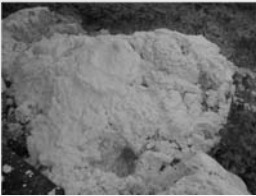
稲ワラ



砂糖キビ



キャッサバ



砂糖ダイコン



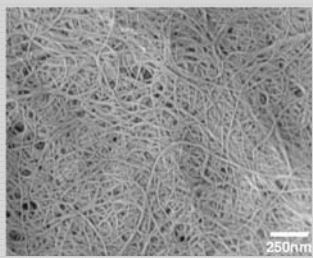
ジャガイモ



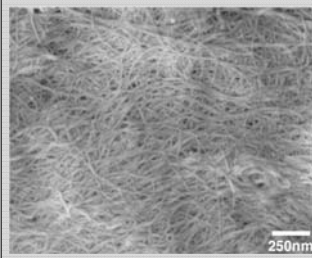
Abe, 2007

様々なバイオマスからのナノファイバー (Abe, 2007)

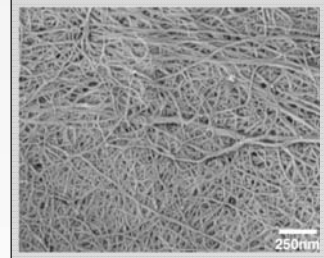
木材:ダグラスファー



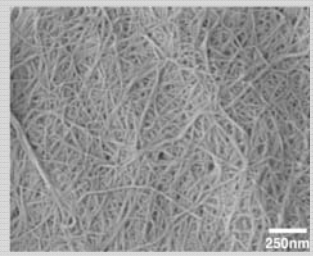
稲ワラ



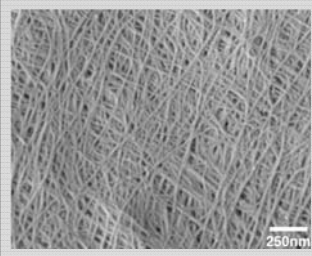
砂糖キビ絞りかす(バガス)



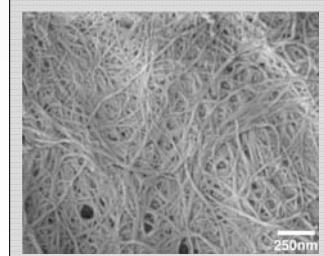
砂糖ダイコン絞りかす



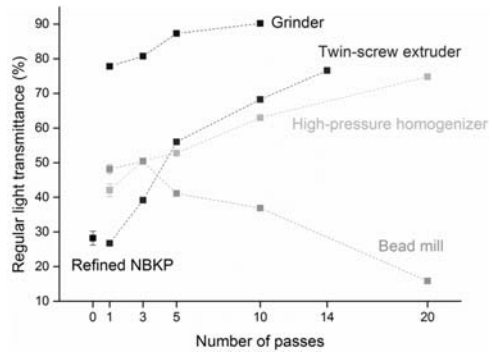
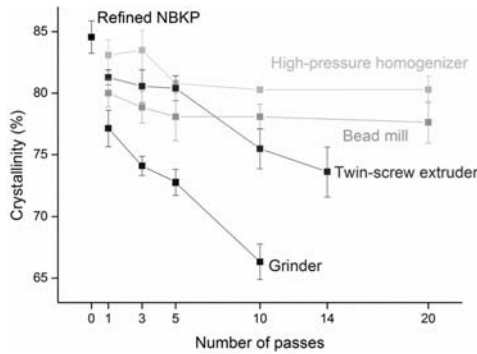
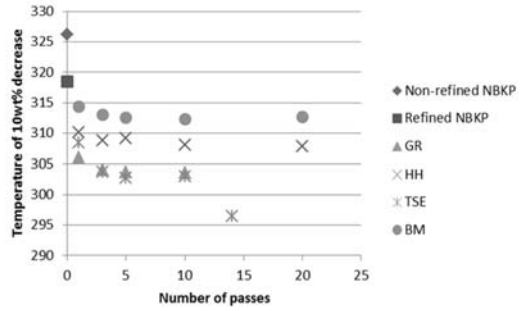
キャッサバ絞りかす



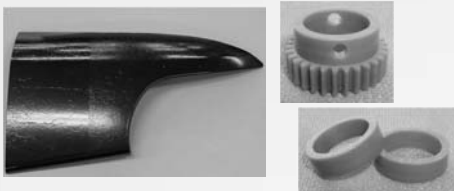
ジャガイモ絞りかす



各種機械的解繊処理によるNBKPの結晶性、耐熱性の変化 (Tao, Yano 2013)



構造用途



CNF強化フェノール樹脂成形体：
自動車フェンダー相当部材と歯車



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



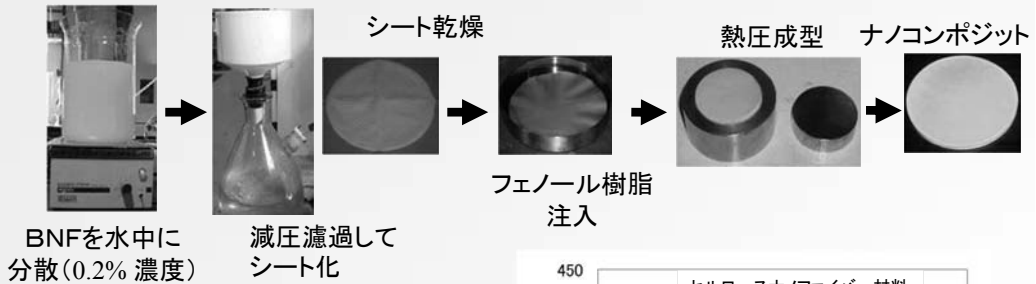
変性CNF強化ポリエチレン樹脂の
射出成形品



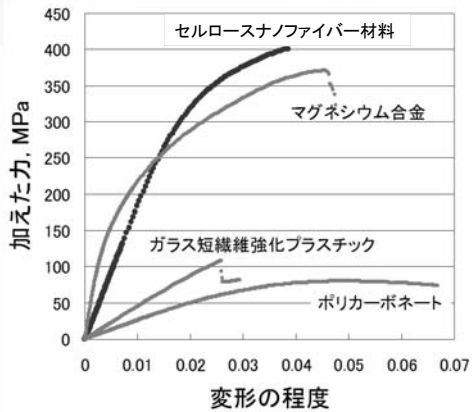
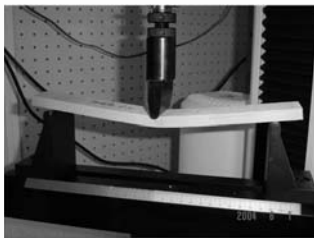
CNF強化天然ゴムを
用いたタイヤ：
実車走行試験へ

高強度セルロースナノファイバー材料

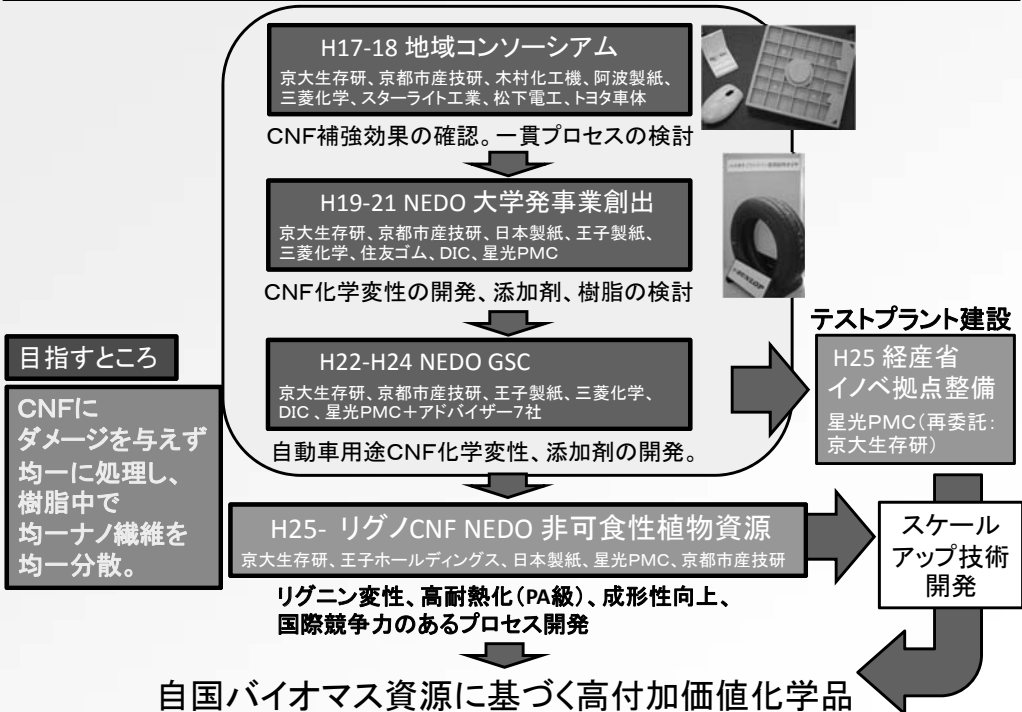
Yano, 2001



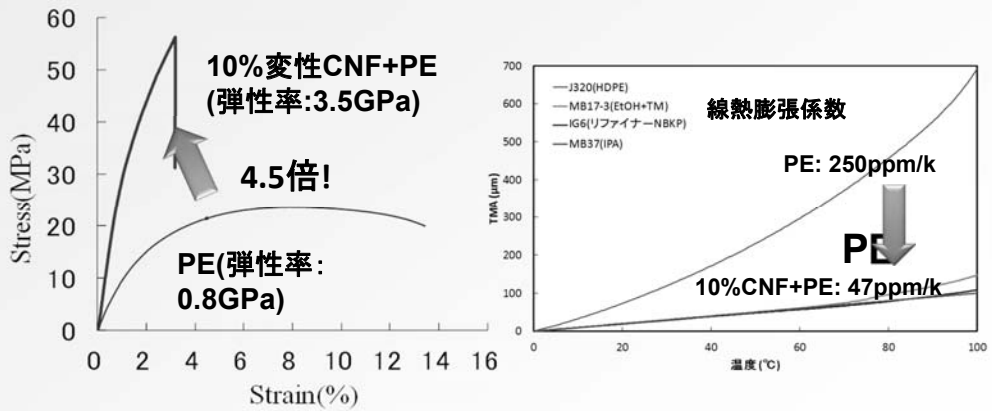
軽くて、鋼鉄並み強度!!



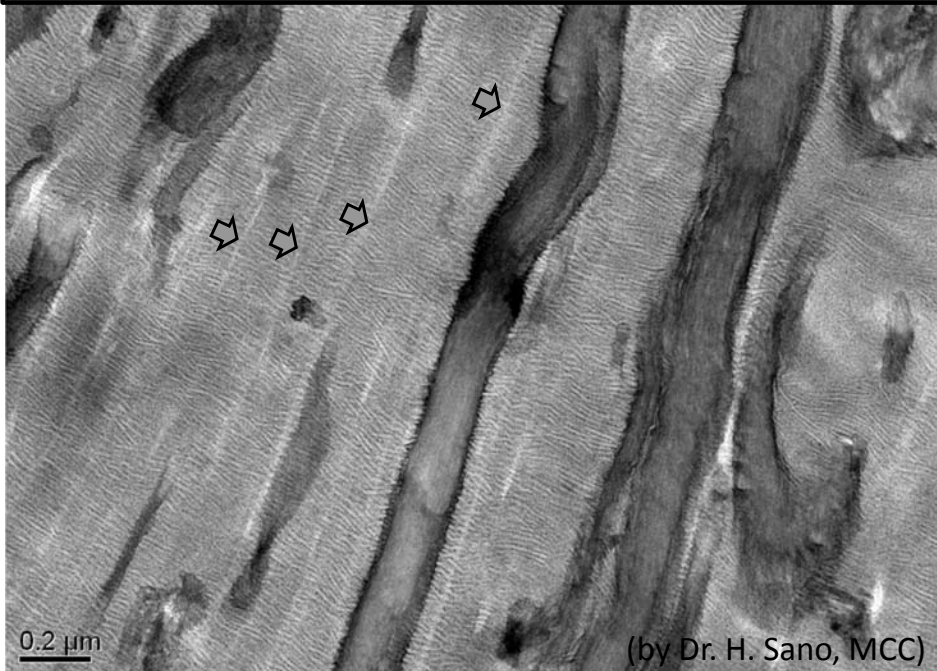
京都大学における構造用ナノセルロース材料開発PJ

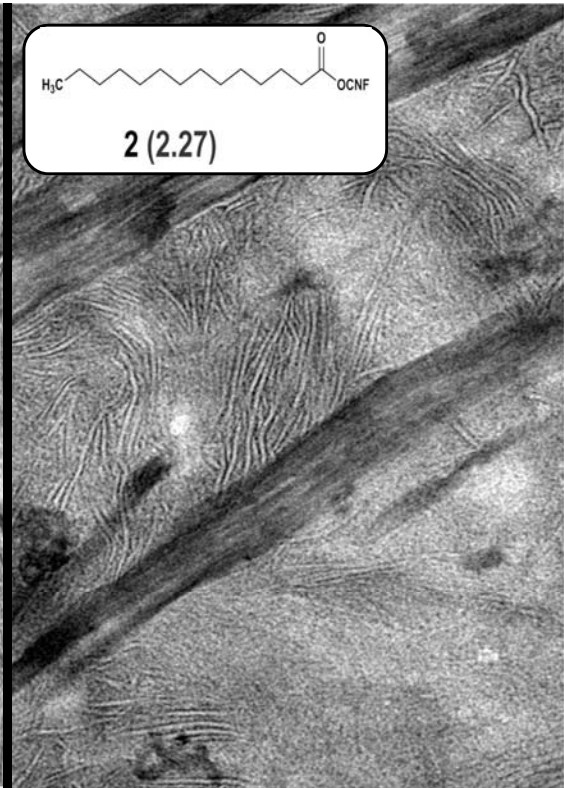
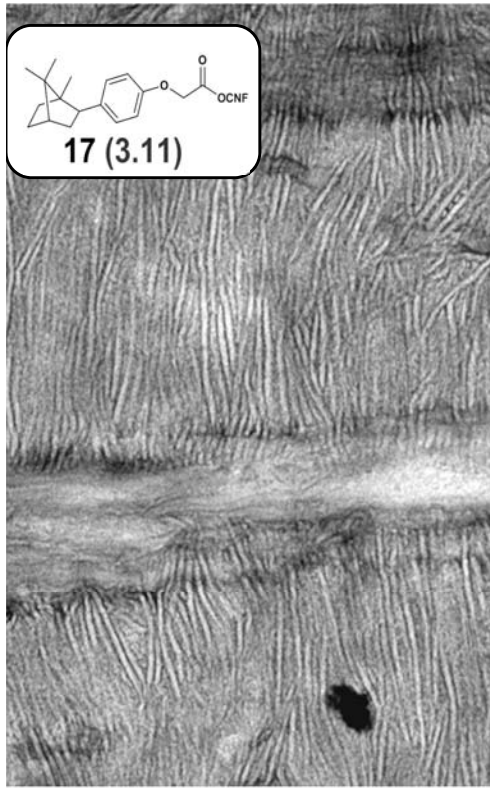


ブレークスルー(その1): ナノ構造を精密制御する化学変性CNFの開発



射出成形した変性CNF/HDPE材料で観察されるシシケバブ構造

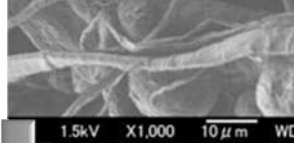




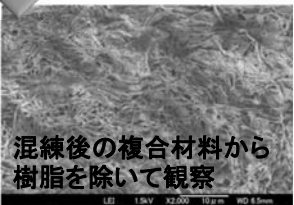
ブレークスルー(その2):変性パルプを
樹脂ペレットと溶融混練するだけ!

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)

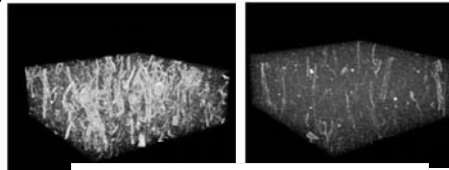


樹脂ペレットと溶融混練

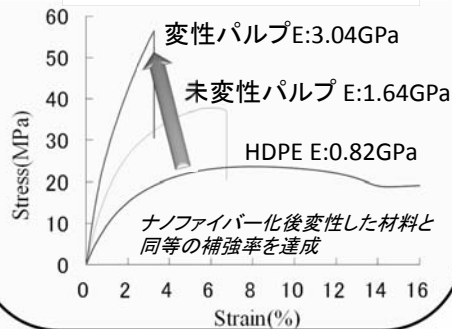


混練後の複合材料から
樹脂を除いて観察

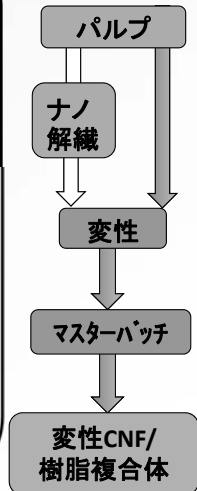
パルプから直接製造!



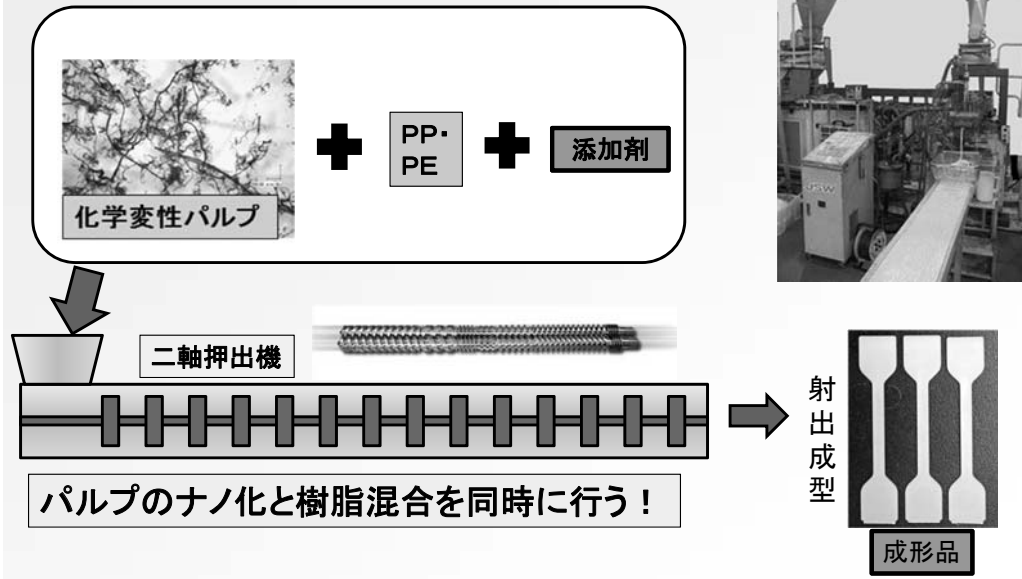
溶融混練物のX線トモグラフィ



生産性が
飛躍的に向上

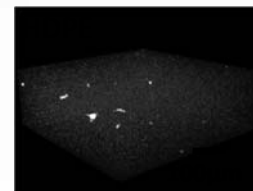
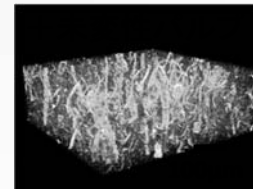
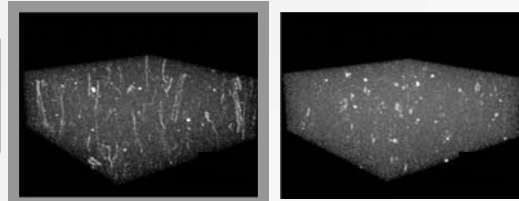
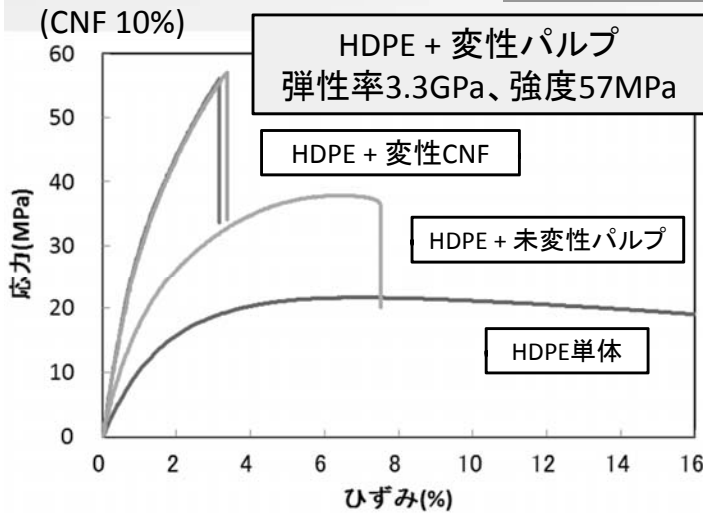


高効率のCNF強化樹脂材料製造プロセス



引張特性

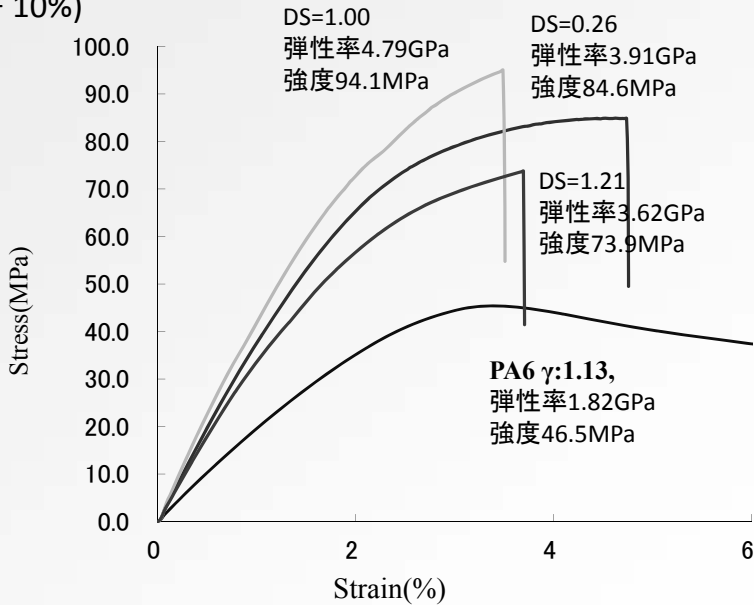
解繊性、分散性向上！
弾性率4倍、強度2.5倍！



成形品のX線CTスキャン

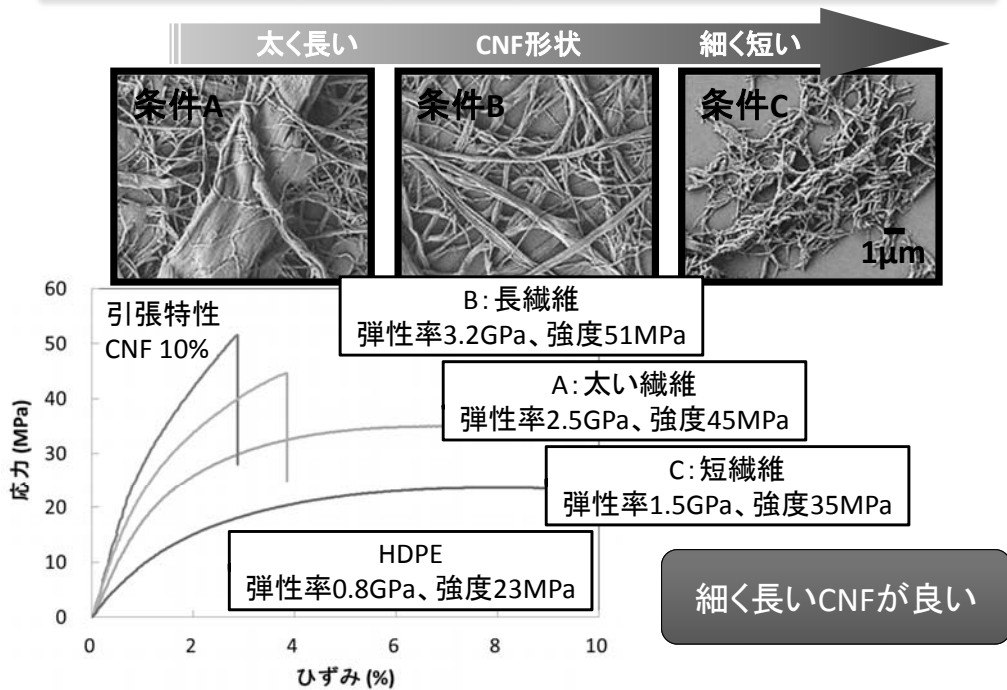
ナイロン6の変性CNF補強

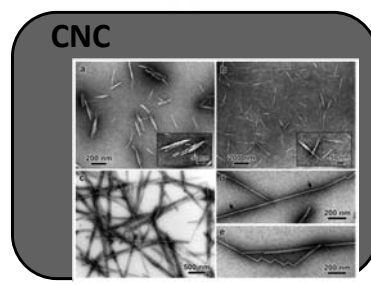
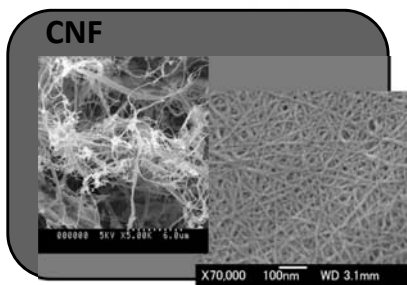
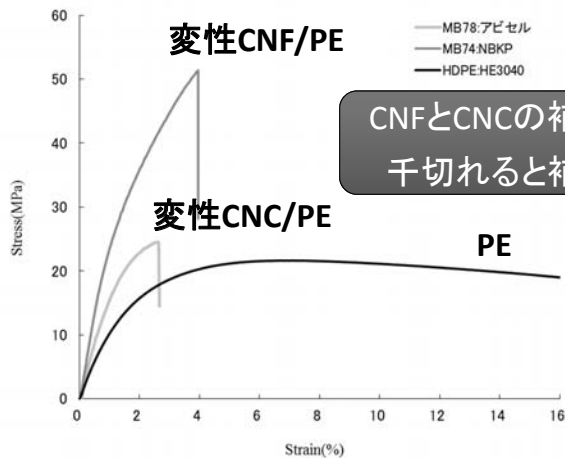
(CNF 10%)



耐熱性向上の必要性?

CNF形状と引張特性





CNFの重要な用途は構造用途 -樹の気持ち-

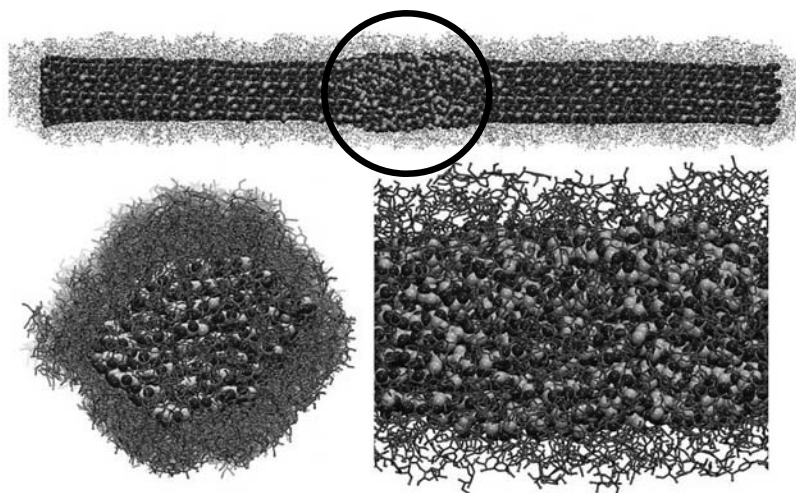
目標 非極性樹脂中に変性リグノCNFを均一ナノ分散 → 少量添加で高補強率(強度、弾性率、低熱膨張、耐衝撃) → 部材軽量化

そのために

- 樹脂とCNFとの相溶性向上
 - 樹脂側からのアプローチ: 樹脂の改質、分散剤
 - CNF変性によるアプローチ: 疎水化→構造類似→構造一致
- シシケバブ構造を形成しやすいCNF表面構造(化学修飾)、アスペクト比(増粘?)
- CNFの耐熱性向上: どこから傷むか、どこが弱い
- CNFを傷めずに樹脂中で均一解繊: パルプ/樹脂の混練解繊・ナノ分散

・高温下では化学変性ヘミセルロース、リグニンが可塑化しCNF間の相互作用が低下。
 ・それを活かして均一解繊を行うには、①CNFの高耐熱化(前処理、成分分離技術、化学修飾技術)、②パルプ予備解繊、③解繊促進剤、④相溶化剤、⑤二軸押出機の最適化、新規混練手法の開発。

CNFの劣化とはどういうことか。グルコシド結合はどう切れるか。



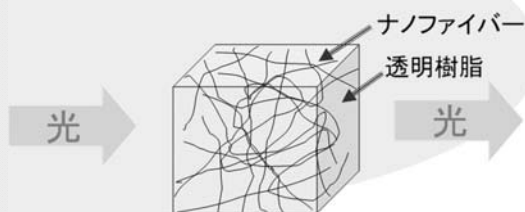
By Xiaolin Cheng, Oak Ridge National Laboratory.

非晶部分の補強、耐熱性向上

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

京都大学包括的産学融合アライアンス 2002年8月～

京都大学と、日本電信電話(株)、パイオニア(株)、(株)日立製作所、三菱化学(株)およびローム(株)の5社は、京都大学の基礎研究力(シーズ)と企業が有する市場(ニーズ)指向の技術経営力の強みを融合することにより、新たな科学技術の創造と、新産業の創出を目指して、新しい包括的な産学融合研究アライアンスを開始。

有機系エレクトロニクス・デバイスの分野で、高性能フレキシブルディスプレイ、有機太陽電池、機能性ナノ複合体材料の開発等を目指す。

The Integrative Industry-Academia Partnership
(Kyoto University Alliance) 2002-2008



NTT

Pioneer

HITACHI
Inspire the Next

MITSUBISHI
CHEMICAL

ROHM

For Academic Breakthroughs to
Next Generation Organic Electronics Materials and Devices

Seeds From Kyoto University



Nata de coco



The Place for Incubation
of the Seed

Mitsubishi
Chemical

NTT

Kyoto University

Hitachi

Alliance

Pioneer

Rohm

京都大学で開発してきた透明材料

BC



2004

Wood nanofibers



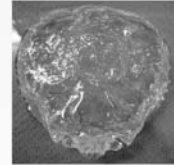
2006

100% Wood nanofibers



2008

Transparent Crab



2010



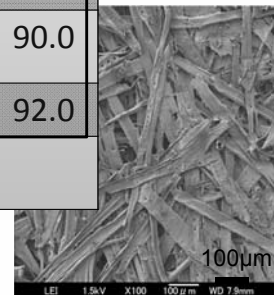
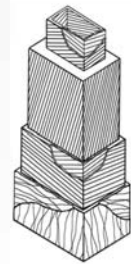
透明な紙



Date and Yano, 2013

透明な紙の特性

	Thickness (um)	Fiber content (%)	CTE (ppm/K)	Linear Light Transmitt. (%)	Total Light Transmitt. (%)
Acetylated pulp	50	28.0	8.3	67.6	87.8
Fibrillated Acetylated pulp	50	24.5	13.1	80.1	87.1
Untreated pulp	50	28.5	3.6	47.2	89.2
Nanofiber ¹⁾	90	40	12.1	82.0	90.0
Resin ¹⁾	100	0	213.0	91.3	92.0
※CTE:20-150°C					



1) Y. Okahisa, et al., Comp. Sci. Technol. ,2009

15年やってわかったこと

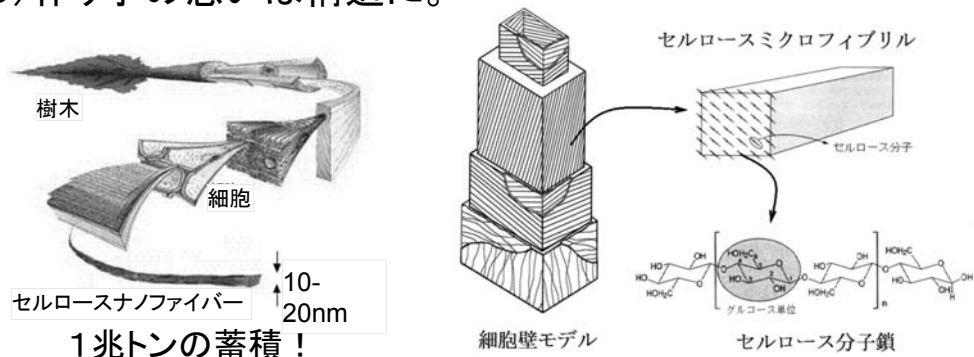
セルロースナノファイバー利用の方向性について

1) 優れた価格競争力:

パルプの状態です50円/kg-100円/kg

2) 化学修飾の自由度が高いナノ繊維

3) 作り手の想いは構造に。



バイオマス材料における方向性

消費エネルギー
小

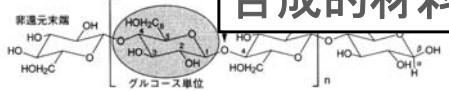
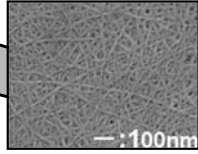
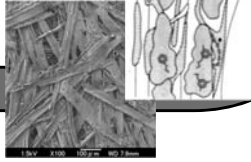


消費エネルギー
大

形態変換型

要素還元型

生物的材料

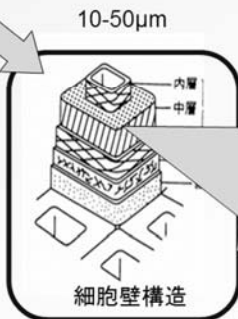
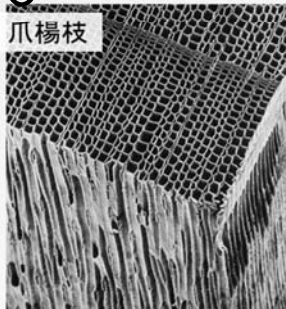
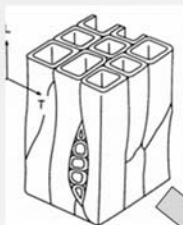


合成的材料

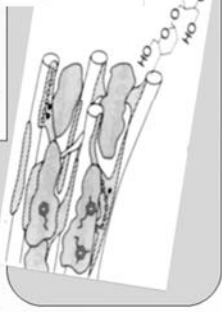


基本コンセプト: 木材細胞壁はナノ複合構造

目指すのは、この理解と活用!



- セルロース
- ナノファイバー: 40-50%
- ヘミセルロース : 20-30%
- リグニン : 20-30%





日本には資源も知恵もある

国土の7割は「森林」

■京大生存研におけるCNF 開発研究 H13(2001)～

H13 高強度セルロースナノファイバー材料の開発

(特許:第3641690号, US Patent No. 7378149, EP1469126)

H15 透明セルロースナノファイバー材料の開発

(京都大学産学包括的アライアンス)

H15 安価なセルロースナノファイバー製造技術開発(二軸押出機による解繊・樹脂複合)

(特許:第4127316号)

H17.9-19.3 セルロースナノファイバー強化ポリ乳酸樹脂材料の実用化開発研究

(経済産業省地域新生コンソーシアム)

H18.8-19.3 セルロースナノファイバーの製造と利用に関する欧米の研究動向調査

(NEDO国際共同研究先導調査)

H19.8-H20.3 セルロースナノファイバー原料としてのバイオマス資源調査

(NEDO国際共同研究先導調査)

H19.9-H22.3 変性バイオナノファイバーの製造および複合化技術開発

(NEDO大学発事業創出実用化研究開発事業)

H20.12-H21.3 サステナブルバイオによる軽量自動車部材の開発に関する調査

(NEDOエコイノベーション調査事業)

H22.3-H25.3 「セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の研究開発」

(NEDOグリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発)

H25.9- 「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

(NEDO非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発)

プロジェクト成果報告書(シンポジウム要旨)、海外動向調査報告書は、下記URL よりダウンロード出来ます。

<http://vm.rish.kyoto-u.ac.jp/W/LABM/cnf/researchprojects-and-surveys>

特別講演

經濟産業省製造産業局 紙業服飾品課長

渡邊 政嘉氏

ナノセルロースフォーラムの 設立について

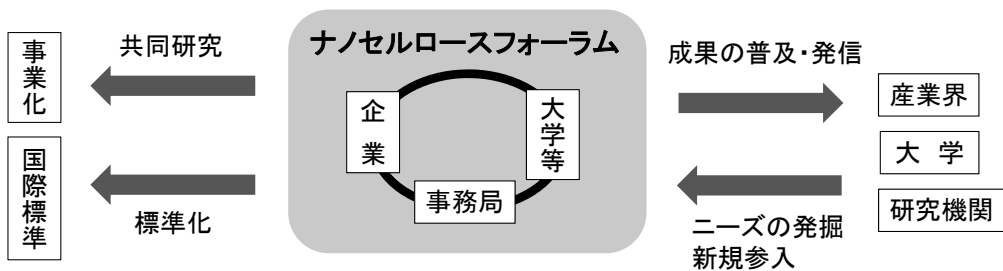
経済産業省 製造産業局
紙業服飾品課長 渡邊政嘉

フォーラム設立の背景

ナノセルロースはバイオマスを原料とした新たな素材として実用化が期待されている。ナノセルロースは既に海外で研究開発が進められているが、我が国でも、大学、製紙メーカー等で研究開発、実用化検討が進められており、世界的にもトップレベルにある。しかし、近年、北欧、北米で企業、大学、研究機関が連携してパイロットプラントを立ち上げ、サンプル供給を行うなど、事業化に向けた動きが活発化しており、我が国もこのような動きに遅れを取らないよう、国内のナノセルロースの研究者、研究開発力が結集し、今般、オールジャパンの新たな体制としてナノセルロースフォーラムを設立することとなった。

フォーラムの目的

フォーラムは、ナノセルロースの実用化を担う各企業、大学、研究機関の間で、また、製紙メーカー、化学メーカーなどの供給サイドと、IT・通信、自動車、建材などのユーザーサイドとの間で、関係者相互の情報共有、意見交換、研究開発連携を進めることにより、ナノセルロースの研究開発を加速させ、その実用化・普及を図り、さらに国際標準化において我が国がイニシアティブを取ることを目的としている。



フォーラムが行う事業

1. 技術トレンドの調査、共有、情報交換と発信

- ・技術トレンドの調査
- ・ホームページによる情報発信
- ・技術セミナーの開催(年2回)
(ナノセルロースに関する講演・会員相互の情報交換の場)
- ・会報「Nano Cellulose News Letter (仮称)」の発行(年6回)

2. 共同研究の提案と事業化の推進(技術交流分科会)

- ・研究開発、事業化の提案・プロジェクト化の支援
(企業が行う個別の共同研究にはフォーラムは関与しない)
- ・シーズとニーズのマッチング会合・共同研究に向けた課題の抽出

3. 国際標準化の推進(国際標準化分科会)

- ・国際標準化戦略の立案
- ・国際機関が行う規格作成への参加(コメント提出・国際会議への参加等)

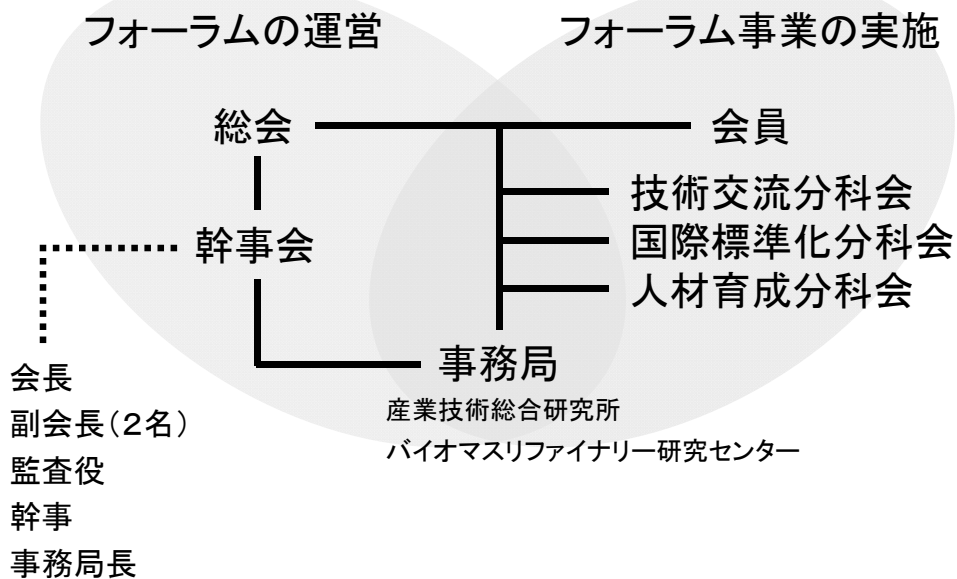
4. 公的研究機関、大学等の研究開発設備の利用の推進

- ・大学、産総研等が保有している外部利用可能な研究開発設備の情報提供(ホームページ掲載)

5. ナノセルロースに関する人材育成(人材育成分科会)

- ・大学、研究機関が行う人材育成に連携

フォーラムの組織



会員の種類

個人会員

ナノセルロースの研究開発に従事する国内の大学、公的研究機関の研究者等

年会費：10,000円

法人会員

ナノセルロースの製造、利用技術の実用化を目指した研究開発・調査・事業化を行う国内の法人

年会費：100,000円

特別会員

ナノセルロースの製造、利用技術の実用化を目指した研究開発・調査・事業化を支援する日本国政府機関、地方自治体

年会費：徴収しない

今後のスケジュール

- 4月 フォーラムのホームページ開設
(現在は産総研バイオマスリファイナリー研究センターのホームページに仮置き <https://unit.aist.go.jp/brrc/nano.html>)
- 4月15日 フォーラム入会一次締め切り
- 6月 9日 設立総会・第1回技術セミナー開催
(会場：木材会館(東京・新木場))
- 12月 第2回技術セミナー開催

一般講演

兵庫県工業技術センター

長谷 朝博氏

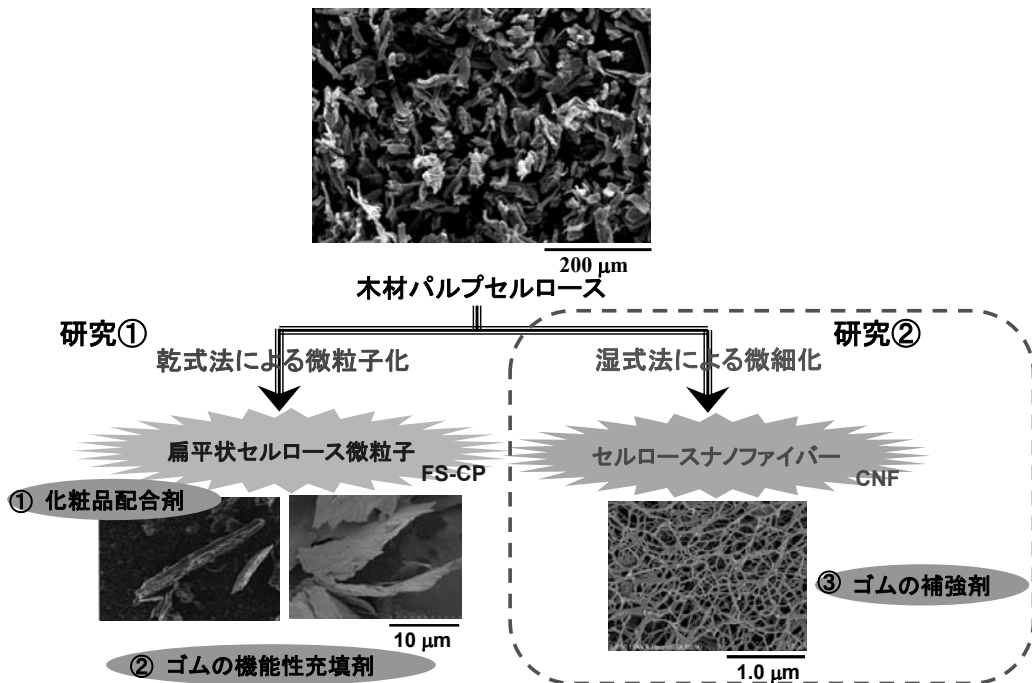
平成26年 3月25日
於:京 都 テ ル サ

Nanocellulose Symposium 2014

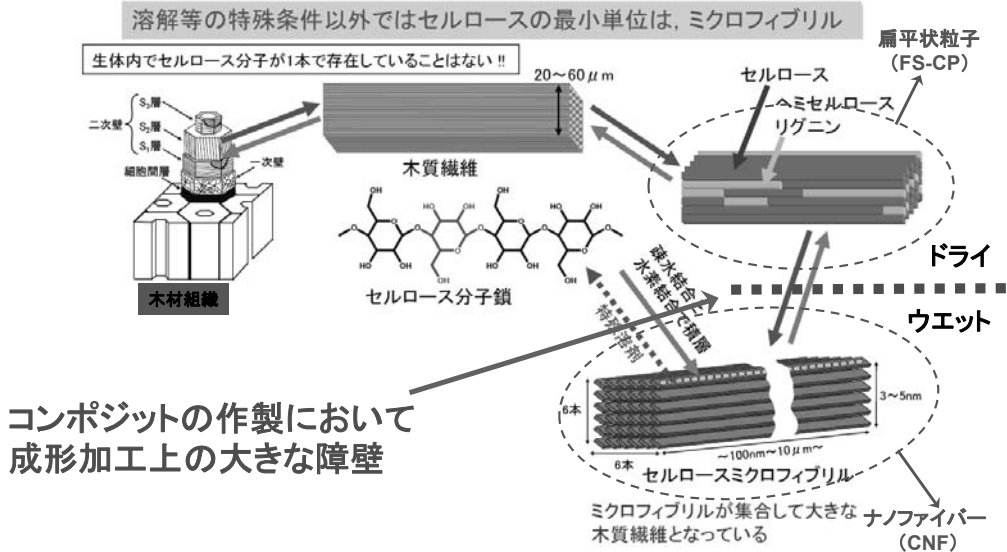
セルロースナノファイバー によるゴムの補強

兵庫県立工業技術センター
材料・分析技術部
長谷 朝博

特殊形状セルロースの作製及びその応用

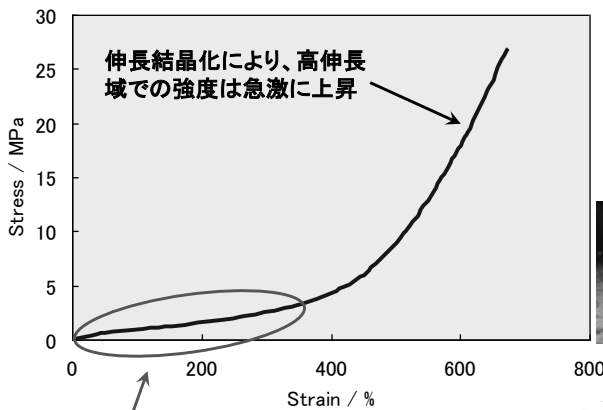


木材組織の階層構造



CNFの天然ゴム用補強剤としての応用

天然ゴム … ゴムの樹(ヘベアブラジリエンシス)から
採取され、最もゴムらしい弾性をもつ



天然ゴムの応力-ひずみ曲線

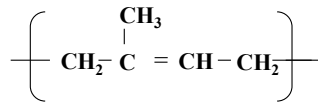
工業製品への応用を考えた場合、
低伸長域での強度(弾性率)が低い



母材、充てん剤と
もにバイオマス!!

充てん剤による補強・高機能化
CNF, FS-CPの活用

天然ゴム(NR)



・特徴

- ①生ゴム及び配合ゴムの引張強さが大きいので、成形の時に形がくずれない。
- ②振動による発熱が少なく、繰り返し疲労に強い。
- ③加硫ゴムの引張強度が大きく、強靱なゴムである。
- ④伸長結晶化

・主な用途

自動車特に大型自動車タイヤ、航空機用タイヤ、履き物、ホース、ベルト、空気ばねなど一般工業用品、糸ゴム、輪ゴム、ゴム風船、ゴム手袋

CNFの作製

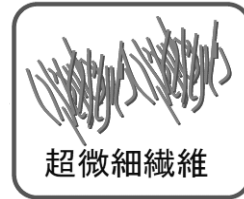
- ・ディスクミルや高圧ホモジナイザーなどによる解繊処理
- ・TEMPO触媒存在下で酸化させた後に解繊処理
- ・イオン液体や酵素などによる化学処理

日本ゴム協会誌
2012年12月号



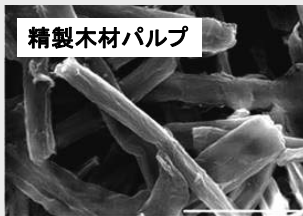
ディスクミル

前処理や廃液処理などが不要



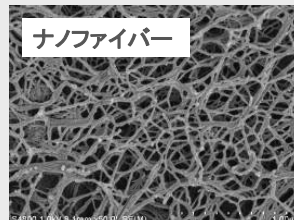
超微細繊維

木材パルプ由来のセルロースを十分に水に浸した(数%の濃度に調製)後、ディスクミルで解繊することによってナノファイバーを作製した。



精製木材パルプ

50 μm



ナノファイバー

1.0 μm

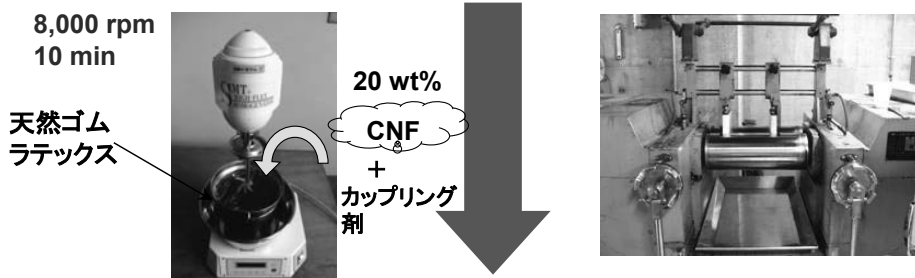
繊維径: 約20 nmのナノファイバー

セルロースナノファイバーの特徴

- ・軽くて強い(鋼鉄の1/5の軽さで5倍以上の強さ)
- ・比表面積が大きい(250m²/g以上)
- ・熱による変形が小さい(ガラスの1/5程度)
- ・ゴムやプラスチックに均一に分散させれば透明な材料が得られる
- ・ウエット状態で得られる微細繊維のため、汎用の加工法によるゴムやプラスチックへの複合化は困難(乾燥時に凝集)
- ・形状効果を活用することにより、ゴムやプラスチック(特にゴム)の補強剤として有用

NR/CNFコンポジットの作製

セルロースナノファイバーと天然ゴム、カップリング剤を水分散系でホモジナイザーを用いて攪拌混合し、マスターバッチを作製

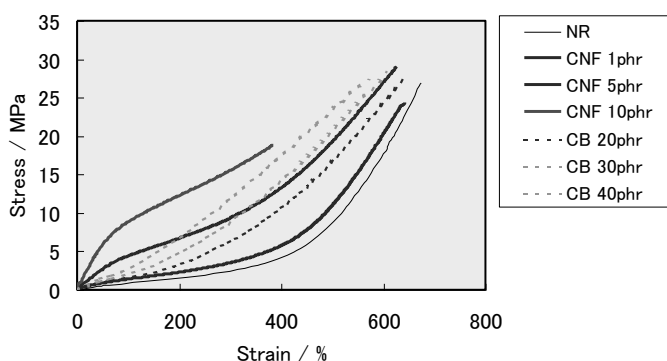


二本ロールを使用して天然ゴムに上記コンポジットを混ぜ込み、ファイバー充てん量を所定量に調製するとともに、加硫剤などの基本配合剤を混練し、加硫ゴムを作製 → 物性及び繊維の分散性評価

NR/CNFコンポジットの配合

	NR	CNF 1	CNF 5	CNF10	CB
NR	100	96	80	60	100
CNFマスターバッチ	0	5	25	50	-
CB	-	-	-	-	20~40
酸化亜鉛	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
硫黄	3.5	3.5	3.5	3.5	3.5
ステアリン酸	0.5	0.5	0.5	0.5	0.5
促進剤BBS	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7

NR/CNFコンポジットの引張物性 (CNF充填量の影響)



CNF を5 phr添加したコンポジットは、従来の補強剤カーボンブラック (CB)を30 phr添加したものと同程度の補強効果

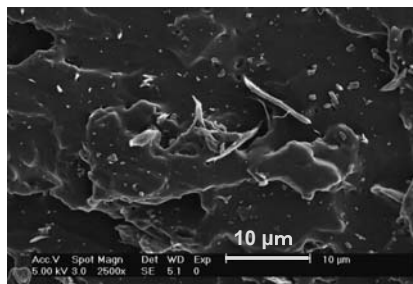
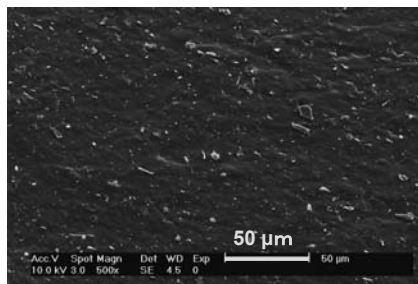
少量添加で大きな補強効果!!

Fig. S-S curves of NR and NR/CNF, NR/CB composites

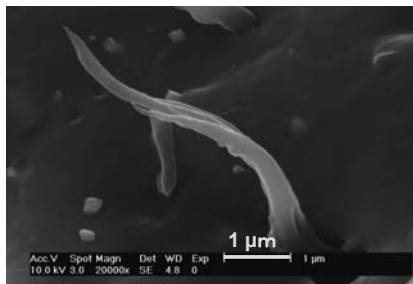
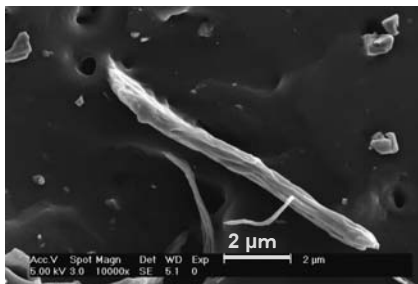
CBを30 phr添加したゴムをCNFを5 phr添加したナノコンポジットで置き換えると

約24%の軽量化効果!!

ナノファイバーの分散性及び界面接着性の評価



全体的に細かく分散している



NRとCNFとのぬれ性は比較的良好

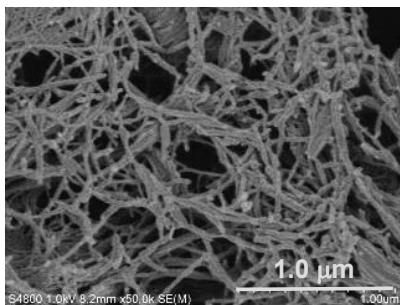
ナノファイバーの粉碎処理



遊星型ボールミル

・処理条件

遊星型ボールミルを使用し、200 rpm
で10 min粉碎、5 min休止を6サイクル
SDSを1 wt%添加



粉碎処理後のCNFのSEM像

ファイバーが切断された箇所が
多数観察された



短繊維化！！

NR/CNFコンポジットの引張物性 (CNFの繊維長の影響)

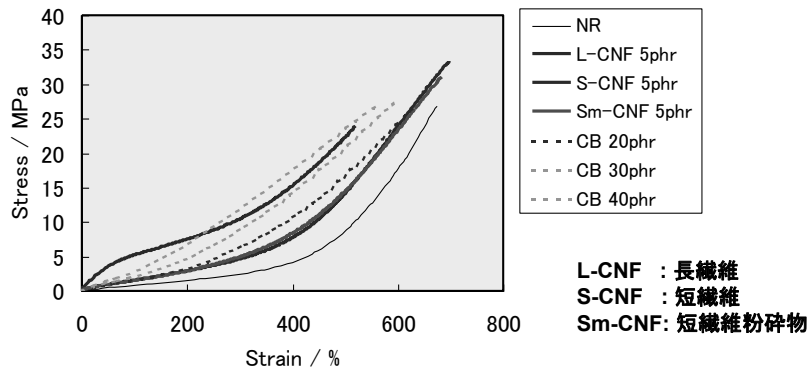


Fig. S-S curves of NR and NR/CNF, NR/CB composites

- ・長繊維配合物の方が M_{100} , M_{300} などの低伸長域での引張応力は大きい
- ・短繊維配合物の方が引張強さは大きい

NR/CNFコンポジットシートの特徴 (過酸化合物架橋体)



透明ゴムや明色配合ゴムへの応用が可能！！

CNFの表面処理の効果

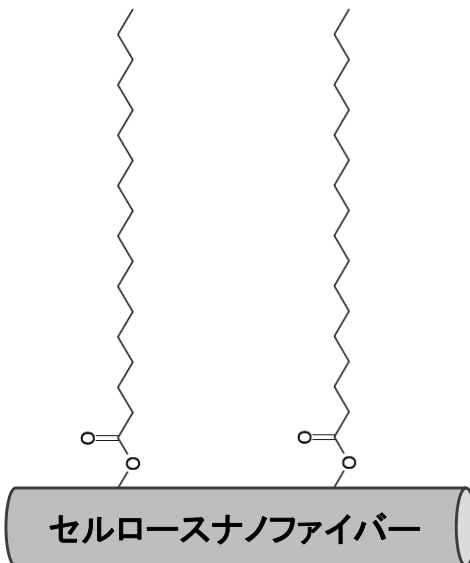
京都大学生存圏研究所・矢野先生、加藤氏らの表面化学修飾セルロースナノファイバーによる天然ゴムの補強効果に関する研究



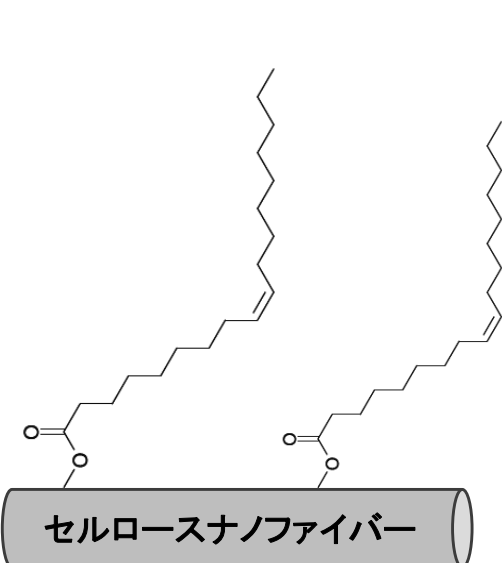
ナノファイバー表面に不飽和脂肪酸を導入することにより天然ゴムの補強性が大きく向上!!

CNF表面に飽和脂肪酸・不飽和脂肪酸を導入

ステアロイル化 (C18)

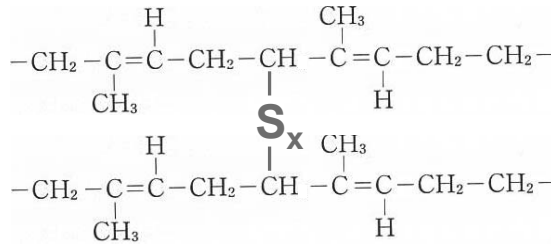


オレオイル化 (C18)

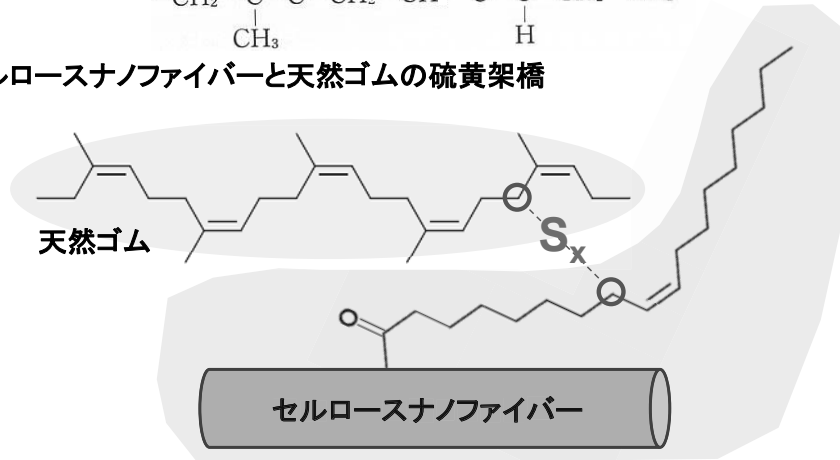


不飽和脂肪酸の導入による効果

天然ゴムの硫黄架橋



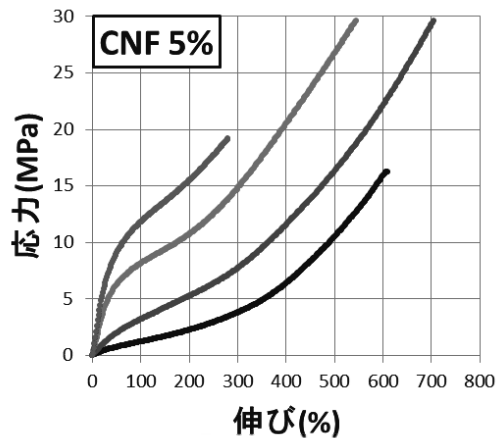
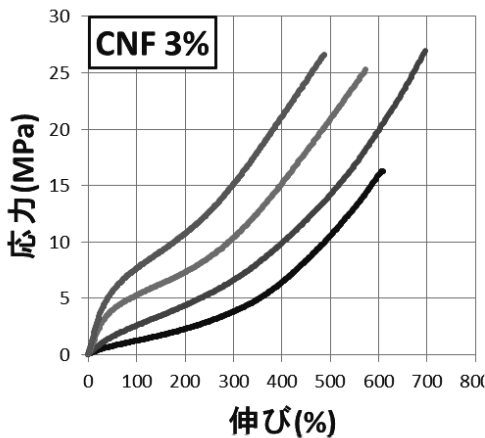
セルロースナノファイバーと天然ゴムの硫黄架橋



NR/CNFコンポジットの引張物性 (CNF表面処理の効果)

- 天然ゴム
- 未修飾
- ステアロイル化
- オレオイル化

試験片数: 3
 クロスヘッドスピード: 200mm/分
 サンプル形状: ダンベル7号形(JIS)
 インストロン万能試験機使用

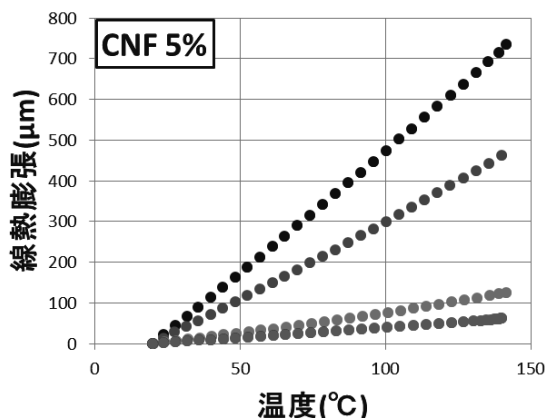


補強効果: 未修飾 << ステアロイル化 < オレオイル化
 (二重結合なし) (二重結合あり)

線熱膨張測定(添加率5%)

- 天然ゴム
- 未修飾
- ステアロイル化
- オレオイル化

試験片断面:4mm×1mm, スパン:
25mm
荷重:29.4mN, 温度範囲:20℃~140℃
昇温速度:5℃/分, 窒素雰囲気下
TMA/SS 6100(SII)使用



	線熱膨張係数 (ppm/K)
● 天然ゴム	226.1
● 未修飾	143.5
● ステアロイル化	36.3
● オレオイル化	18.6

熱による変形:極小

分散性・相溶性の向上に加え、
側鎖の二重結合導入による、CNFのNR拘束力が増大。

まとめ

- ・CNFの少量(数phr程度)添加により、大きな補強効果が得られた。
↓
ゴム材料の軽量化への寄与:大
- ・繊維長が長いCNFを配合したゴムの方が低伸長域での引張応力は大きいですが、引張強さは繊維長が短いCNFを配合したゴムの方が大きくなった。
- ・透明ゴムや明色配合ゴムへの応用が可能である。
- ・CNF表面に脂肪酸、特に不飽和脂肪酸を導入することにより、天然ゴムの補強性が大きく向上した。

ご清聴有難うございました。

一般講演
愛媛大学
秀野 晃大氏

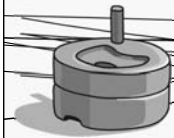
14:30~14:50



公益財団法人
えひめ産業振興財団



ミカン搾汁残渣に含まれるセルロース ナノファイバーの分離

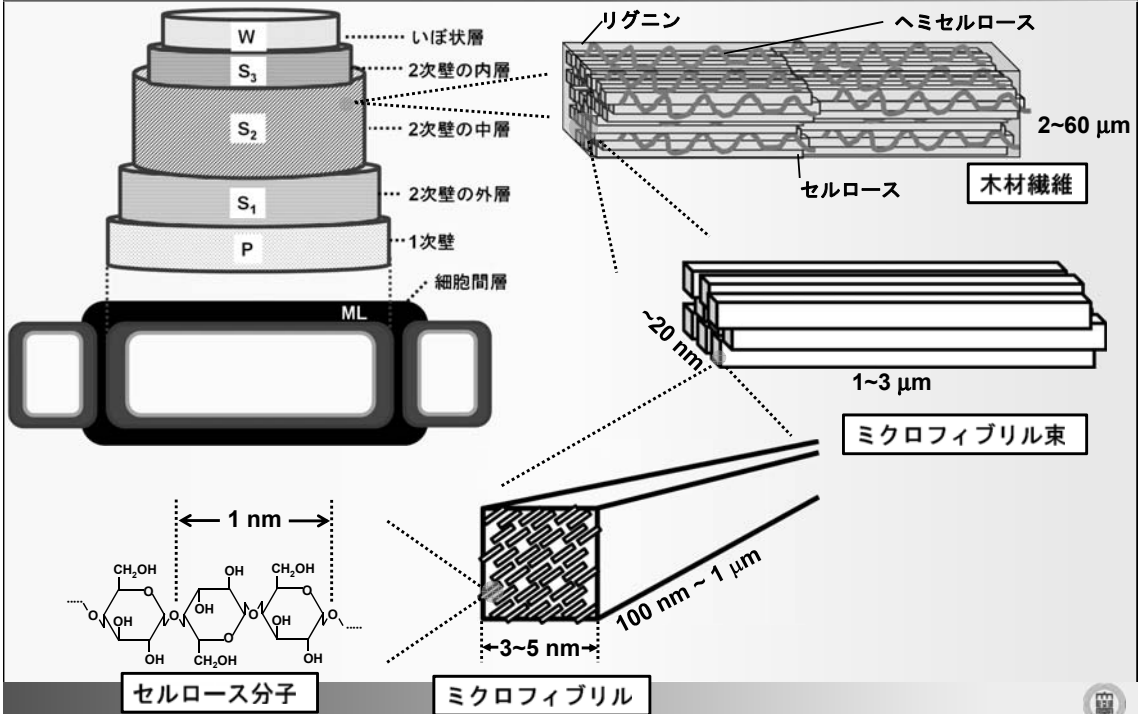


愛媛大学上級研究員センター ○秀野晃大
京都大学生存圏研究所 阿部賢太郎
京都大学生存圏研究所 矢野浩之

第250回生存圏シンポジウム 2013/3/25



木材組織およびセルロースマイクロフィブリル構造



Cellulose nano fiber (CNF)の拡がり

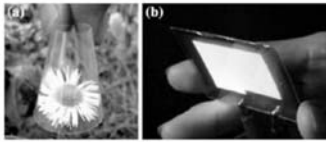
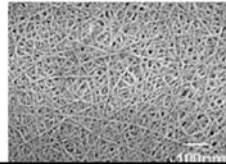


Fig.16 a Flexible transparent nanocomposites reinforced with bacterial cellulose (BC) nanofibers and b luminescence of an OLED deposited onto the transparent BC nanocomposite. Reproduction of image a from [26] and b from [193] with permission from Wiley (© Wiley 2005 and 2008)

Eichhorn et al., J. Mter. Sci., 2010

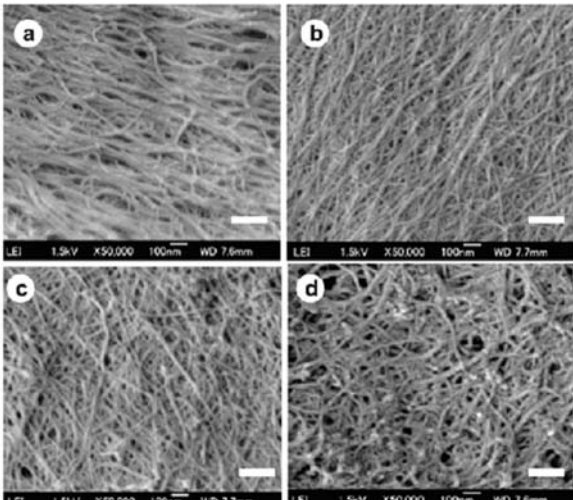


先端材料(機能紙素材)としてのセルロースナノファイバー (CNF; 幅3-100 nm, 長さ数 um以上)

高強度機械物性(鋼鉄の1/5の軽さ、鋼鉄の5倍の強度)、耐熱性、光学透明性、酸素バリア性、ネットワーク構造形成、ナノ分散性、界面相互作用導電性、触媒機能等の発現(高比表面積からくる反応場)、再生産可能でカーボンニュートラルなバイオマスから生産可能、etc.

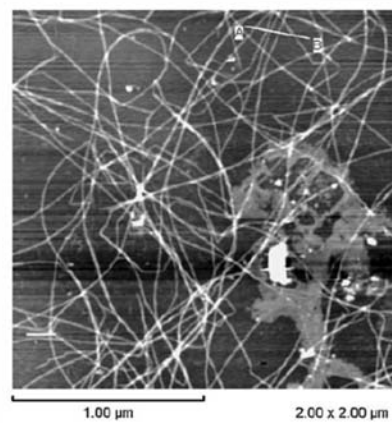
果実からのCNF研究例

リンゴの柔組織からのCNF



Ifuku et al., SEINI GAKKAISHI, 67, 34-38, 2011

イチゴからのCNF



Niimura et al., Cellulose, 17, 13-18, 2010

愛媛県内バイオマス資源を原料にしたCNF

愛媛といえば、

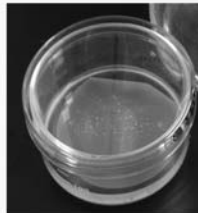
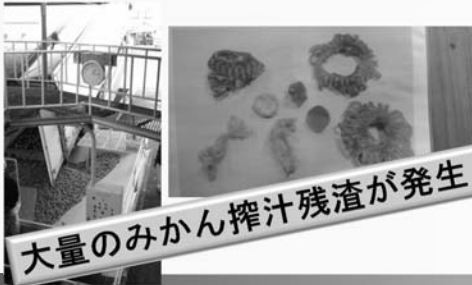


みかん



Wet disk mill

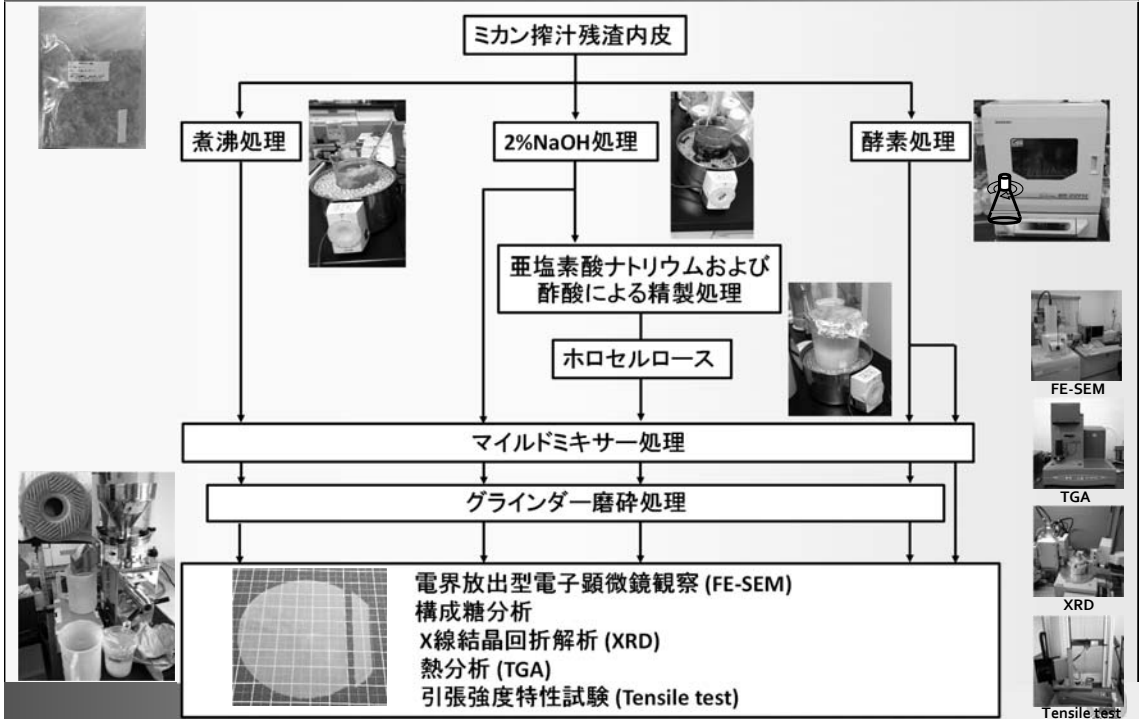
京大生 生存圏研究所
矢野研究室



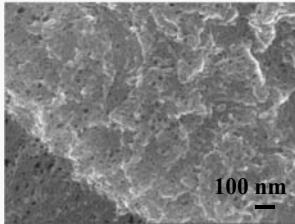
CNFの試作



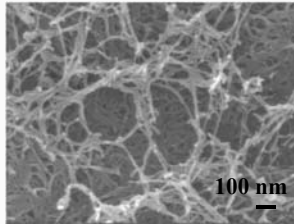
蜜柑搾汁残渣CNF製造試験および物性試験の概要



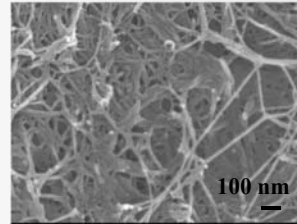
FE-SEMによる観察 倍率×80,000



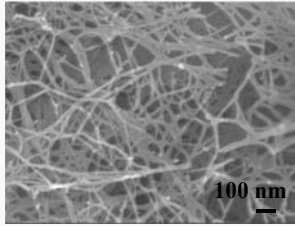
煮沸処理+磨砕処理



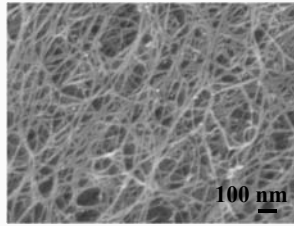
2%NaOH処理+磨砕処理



ホロセルロース+磨砕処理



ペクチナーゼ処理+磨砕処理
(ペクチナーゼアマノ)
10 mg-protein/g-substrate

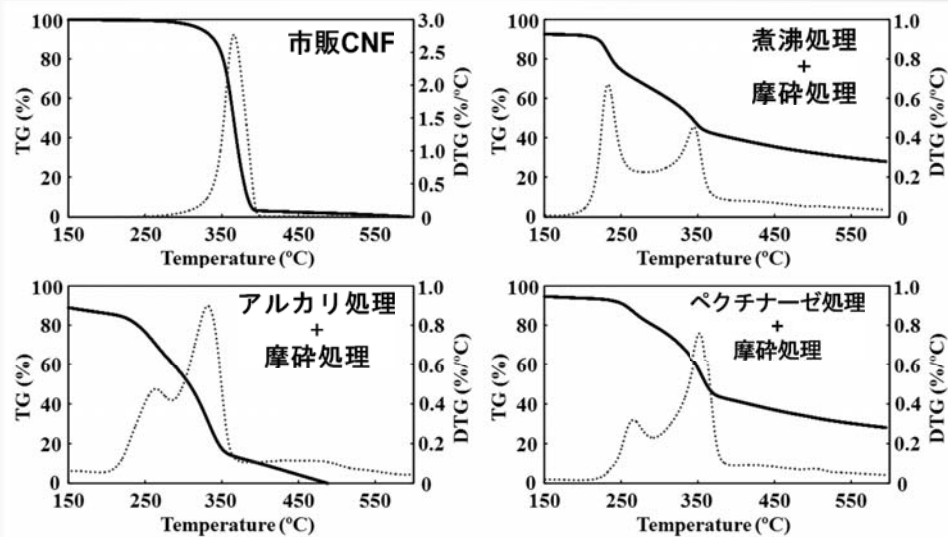


ペクチナーゼ処理
(ペクチナーゼアマノ)
10 mg-protein/g-substrate

Hideno et al., J. Food Sci. in press



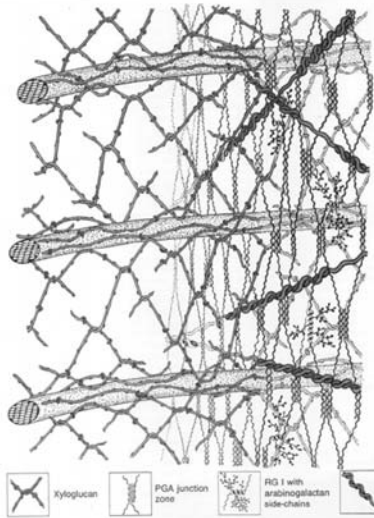
TGA分析



Hideno et al., J. Food Sci. in press



一次壁モデル



Carpita & Gibeaut, *The Plant Journal*, 3, 1-30 (1993)

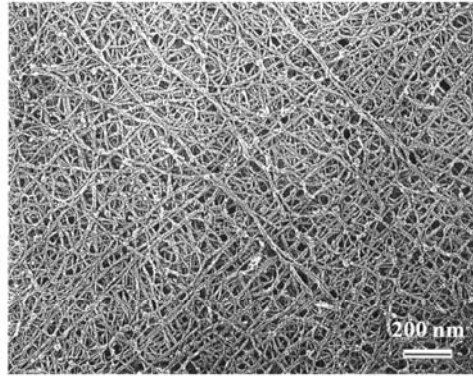
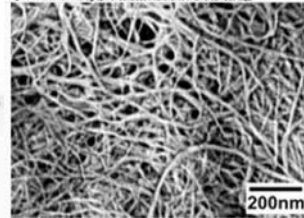
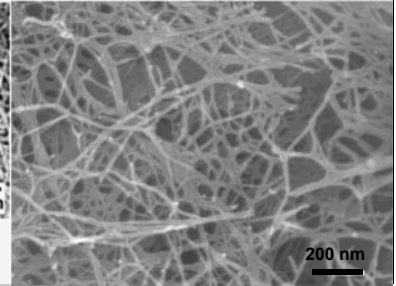


Figure 5. Electron micrograph of cellulose microfibrils in an onion cell wall.



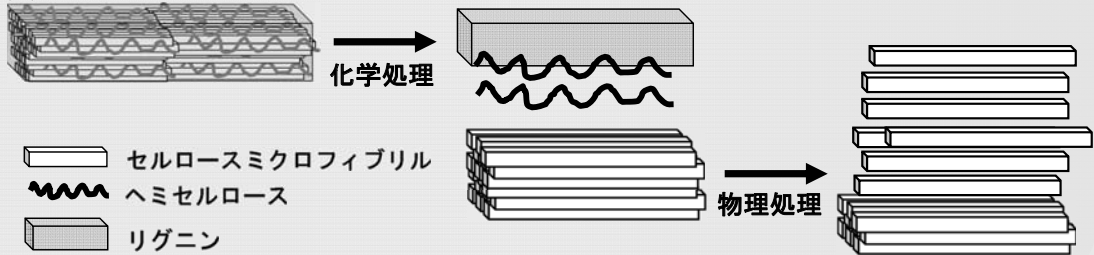
Abe and Yano, *Cellulose*, 16, 1017-1023 (2009)



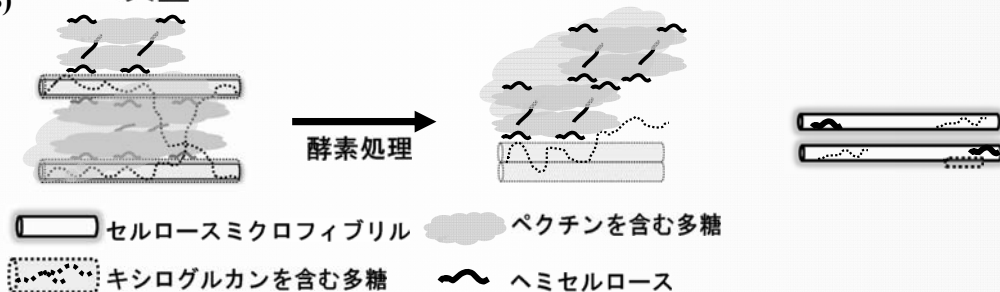
Hideno et al., *J. Food Sci.* in press

木質繊維および蜜柑搾汁残渣（一次壁like）からのCNF生成モデル

(A) 二次壁



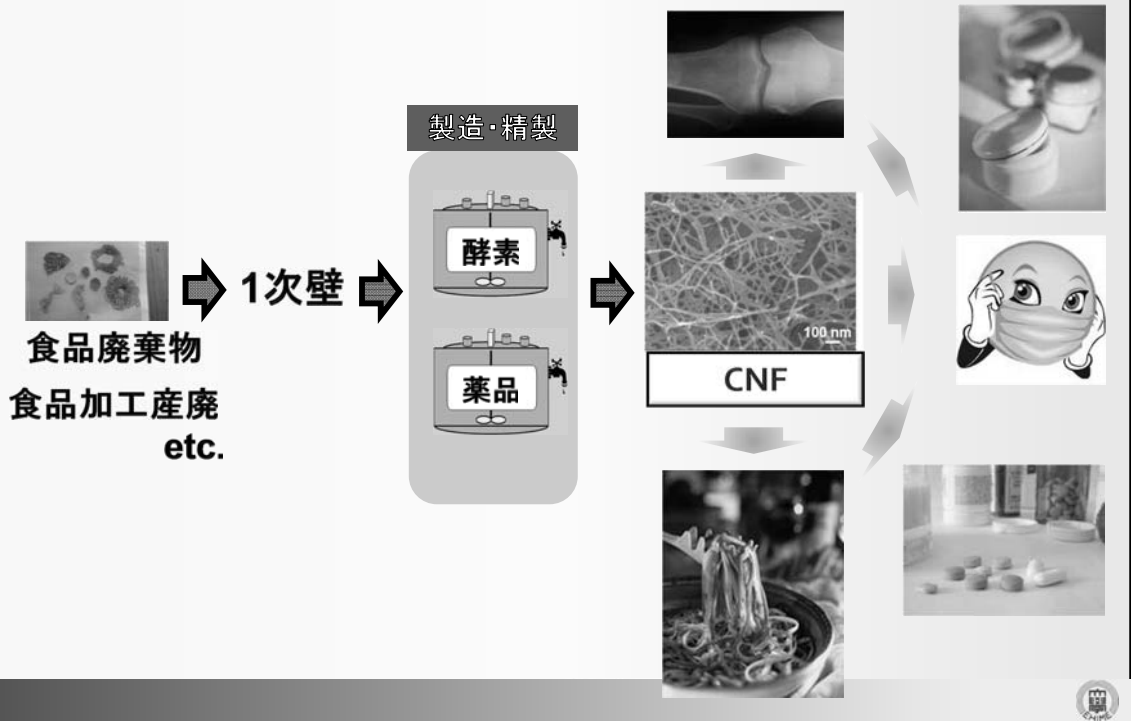
(B) 一次壁



Hideno et al., *J. Food Sci.* in press

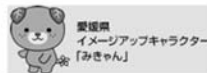
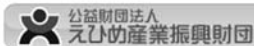


植物細胞一次壁様組織の有効利用



謝辞

財団法人えひめ産業振興財団
えひめCNF研究会



京都大学 生存圏研究所
矢野 浩之 先生
阿部 賢太郎 先生



一般講演

大阪大学産業科学研究所

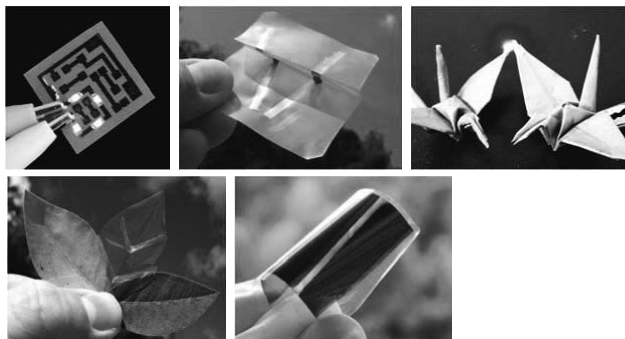
能木 雅也氏

セルロースナノファイバーの 電子デバイスへの応用

阪大産研 セルロースナノファイバー研究分野

能木雅也 (のぎまさや)

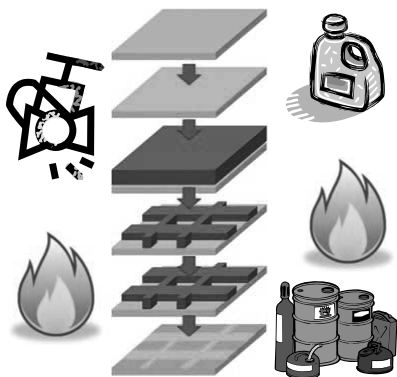
<http://www.nogimasaya.com>



2014年3月25日 14:20-14:40 (20分)
京都テルサ

プリンテッド・エレクトロニクス
新聞や雑誌を印刷するように、デバイスを製造する技術

Traditional

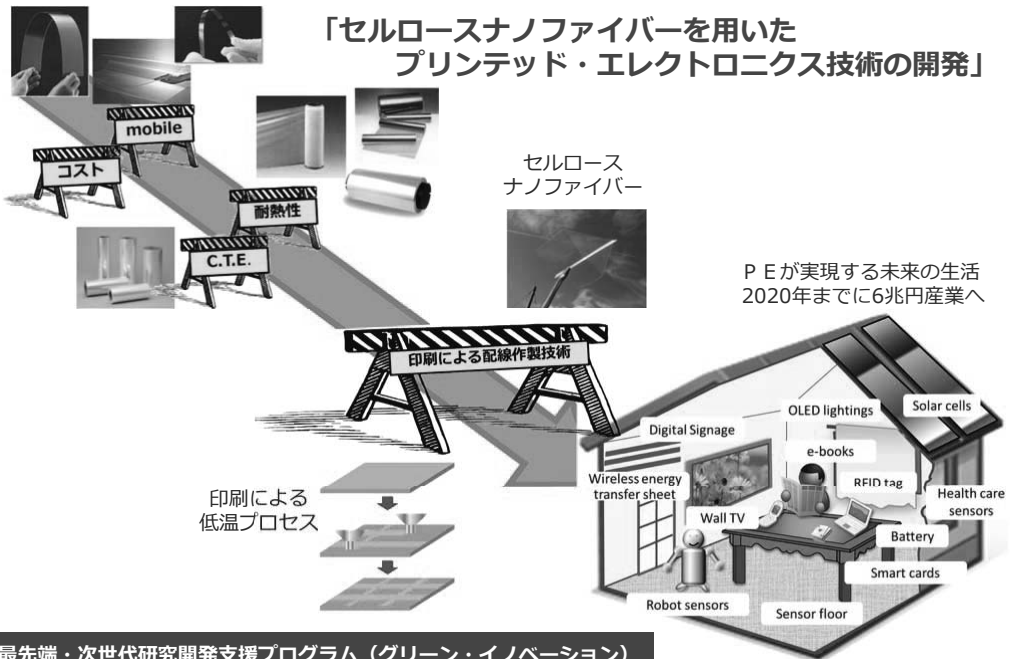


Advanced



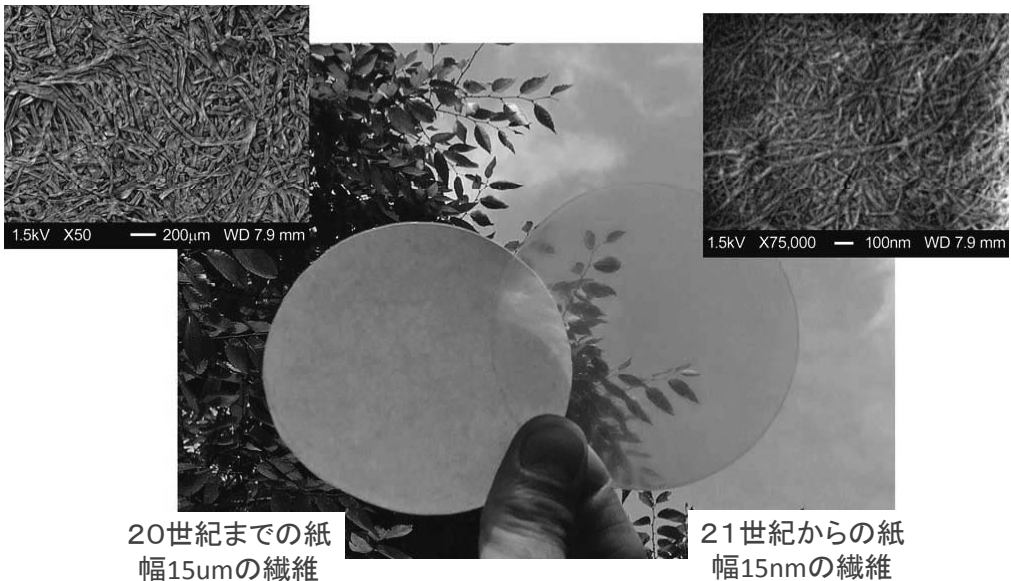
ポイント：印刷・低温（500℃から200℃へ）

紙のうえに、デバイスを作ろう！！



最先端・次世代研究開発支援プログラム (グリーン・イノベーション)
研究代表者：阪大 能木雅也

21世紀、紙は透明になった。



M. Nogi* et al., Advanced Materials (2009)
"Optically Transparent Nanofiber Paper"

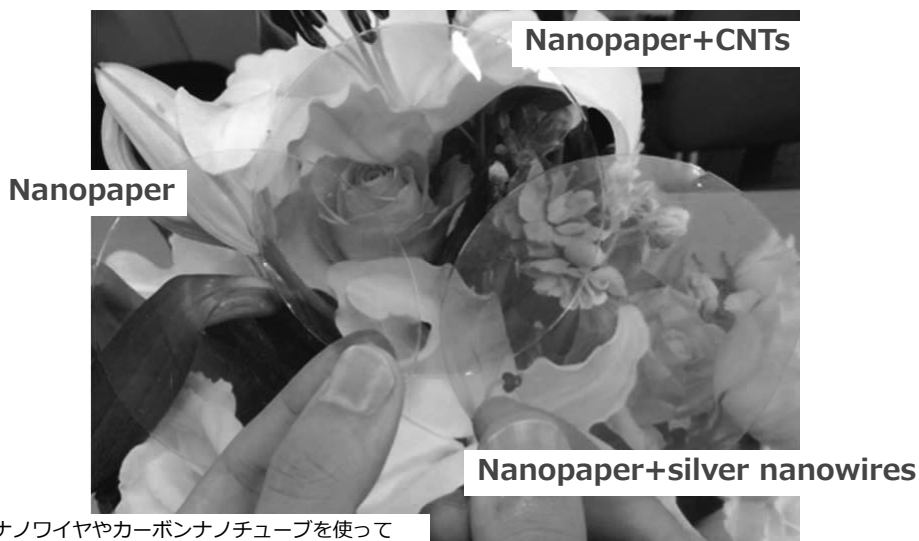
高耐熱性・透明フィルム



成膜プロセスをシンプルに改良
透明性20-30%アップ
優れた耐熱性

M. Nogi et al., Applied Physics Letters (2013)
"High thermal stability of optical transparency in cellulose nanofiber paper"

電気の流れる透明な紙



銀ナノワイヤやカーボンナノチューブを使って
「電気の流れる透明な紙」を作りました。
この透明性と導電性は、ITOガラスに匹敵します。

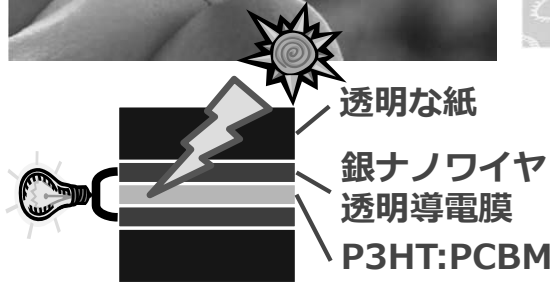
H. Koga*, M. Nogi* et al., NPG Asia Materials (2014)
"Uniformly Connected Conductive Networks on Cellulose Nanofiber Paper for Transparent Paper Electronics"

太陽光発電する紙

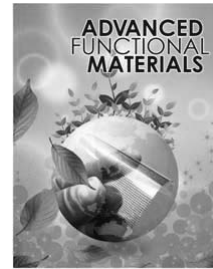
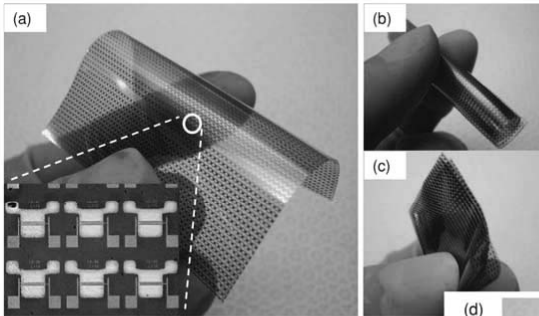


世界最高の変換効率：3%
(ITO・ガラス基板と同等)

ポケットに入れて持ち歩き、
いつでも、どこでも発電可能！

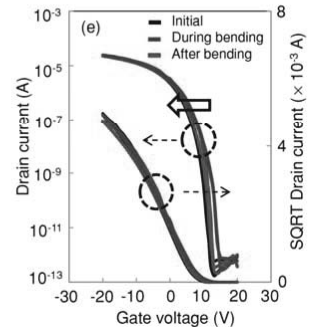
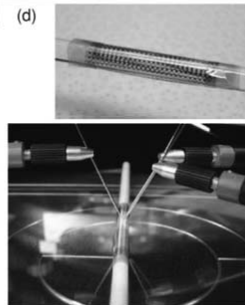


ペーパートランジスタ



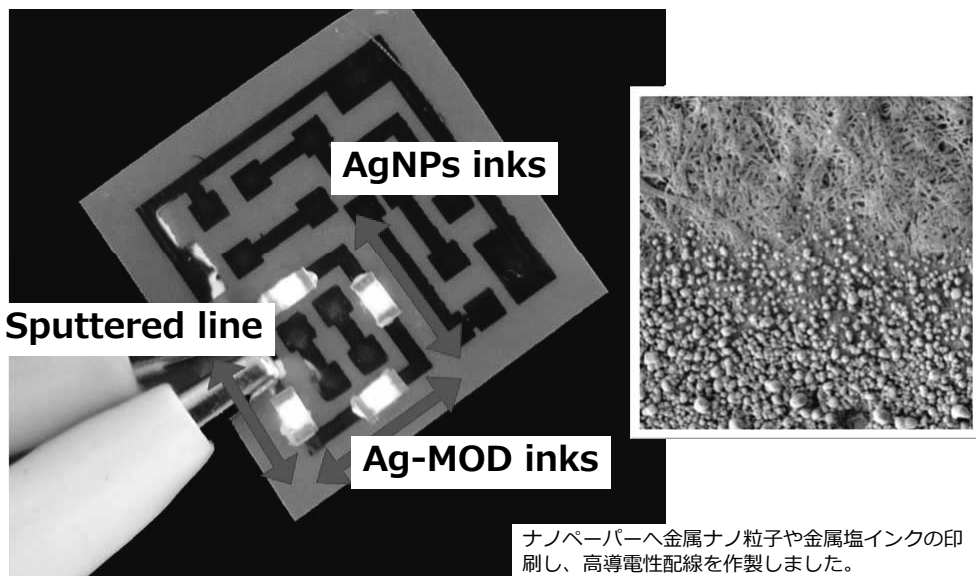
NHK放送技術研究所との共同研究において、
透明な紙の上に有機TFTマトリクスを作製
に成功しました。

この成果は、「紙の電子ペーパー」の実現
に向けた大きな一歩です。



Y. Fujisaki et al., Advanced Functional Materials (2013)
"Transparent Nanopaper-Based Flexible Organic Thin-Film Transistor Array"

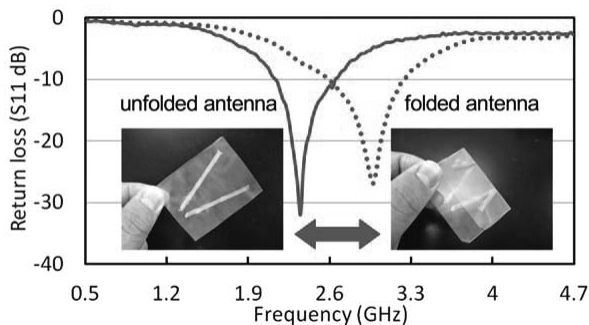
導電性ライン on ナノペーパー



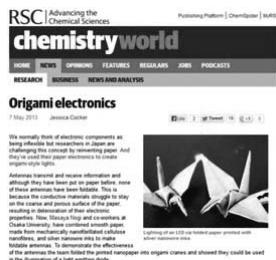
ナノペーパーへ金属ナノ粒子や金属塩インクの印刷し、高導電性配線を作製しました。

M. Hsieh, M. Nogi* *et al.*, *Nanoscale* (2013)
 "Electrically conductive lines on cellulose nanopaper for flexible electrical devices"

折り畳めるナノペーパーアンテナ



銀ナノワイヤとナノペーパーを用い、折り畳める導電性配線 (左)、ペーパーアンテナ (右) を開発しました。



M. Nogi* *et al.*, *Nanoscale* (2013)
 "Foldable nanopaper antennas for origami electronics"

一般講演
日本製紙（株）
伊達 隆氏

透明紙の開発



日本製紙株式会社
伊達 隆

1

透明な紙とは・・・

- 透ける紙なら今でも使われている

→ グラシン紙

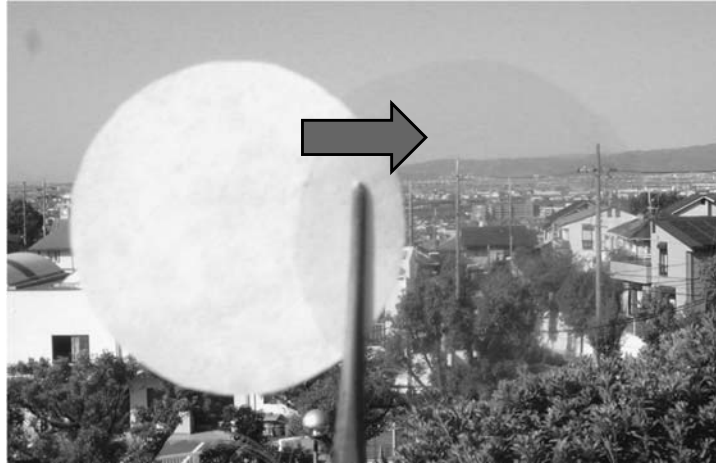
化学パルプを長時間叩解後、非常に薄く抄紙、カレンダーがけし、圧縮して作った紙で、通気性が低い半透明の性質をもっている。菓子や食品の包装、容器の内張りなどに用いる（世界大百科事典より）



2

透明な紙とは・・・

- 本発表の透明紙
→ グラシン紙よりもっと透明

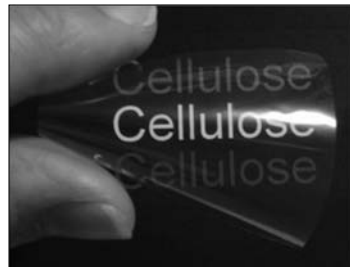


3

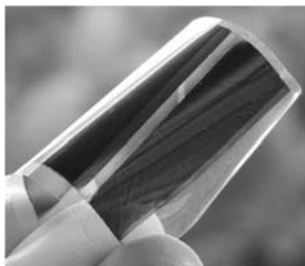
セルロースナノファイバー(CNF)透明シート



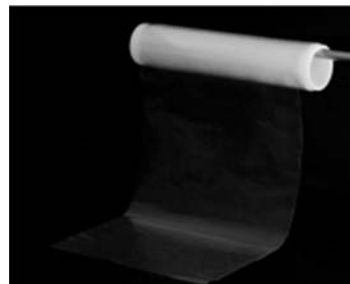
有機EL device emitted on a cellulose nanofiber - resin composite transparent sheet (Yano, 2007)



バリア包材透明シート (日本製紙,)



Organic solar cell device using cellulose nanofiber transparent sheet (Nogi, 2012)

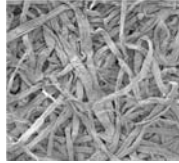


透明シート (王子HDニュースリリース, 2013) 4

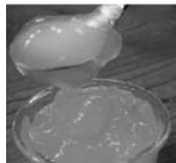
CNFシートの代わりに製紙用パルプを透明化

- 京大矢野研究室開発技術 (WO2012120971、出願人京都大学) に基づき2011年から共同開発

ナノファイバーの問題点



パルプをナノ化



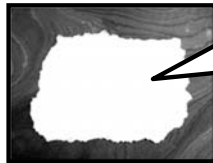
高い保水性
(プリン状、どろどろ)



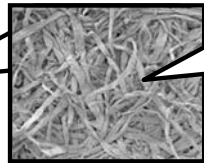
生産性に課題

紙はパルプをシート化した集合体であり、パルプはナノファイバーの集合体である。

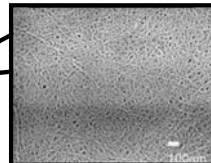
製紙用パルプを使う



紙



パルプ



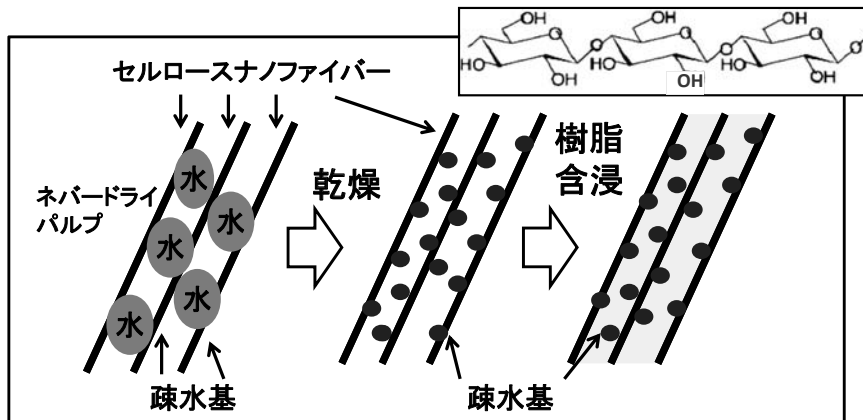
ナノファイバー

5

透明化のコンセプト

パルプのナノ構造を利用して紙を直接透明化

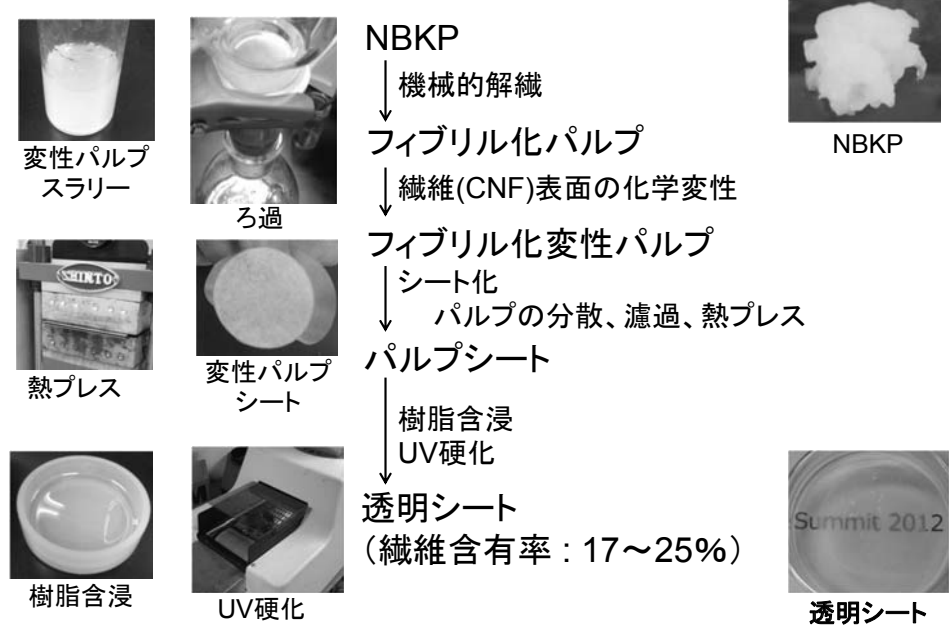
- 乾燥過程での凝集を防ぐ 表面疎水化
- パルプの内部・外部フィブリル化 機械的解繊



ナノファイバーの凝集を防ぎ、樹脂を注入

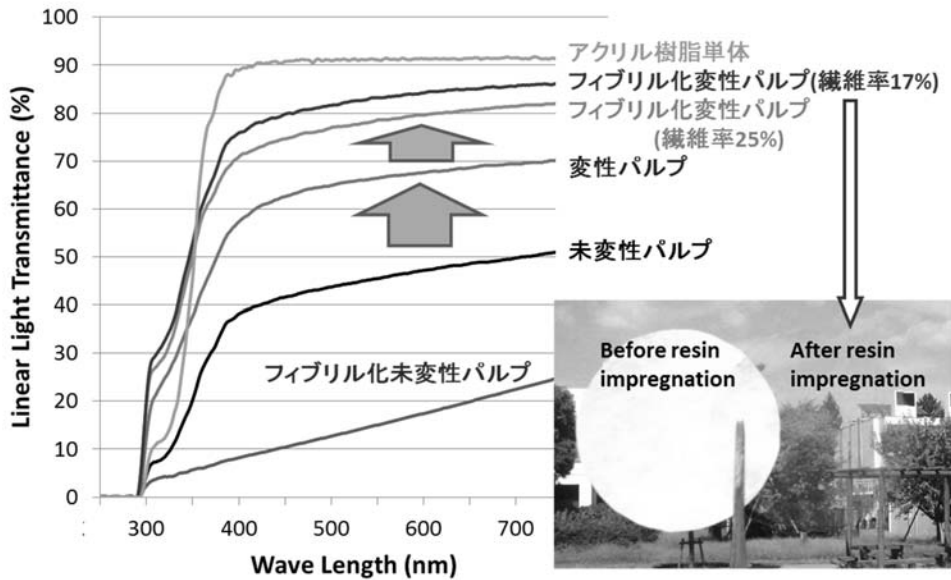
6

透明シートの製造方法



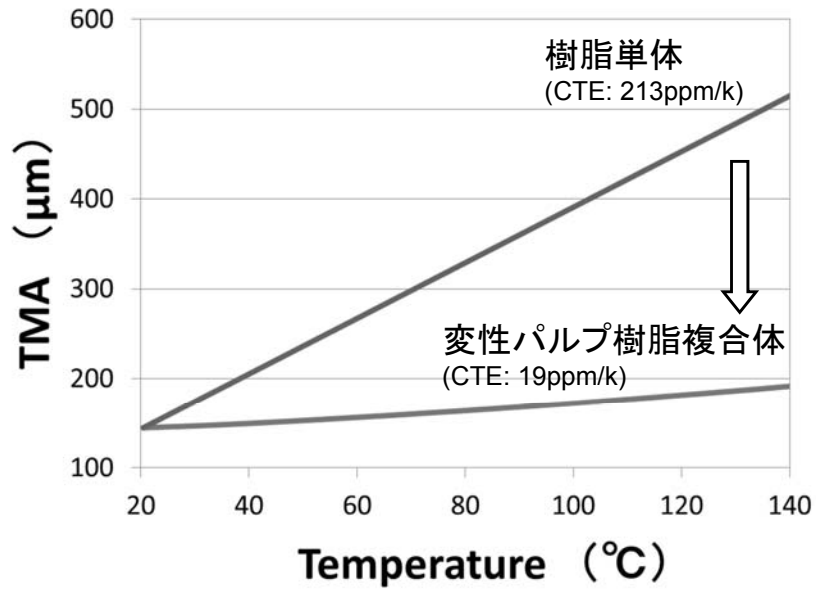
7

変性パルプ複合樹脂シートの直線透過率



8

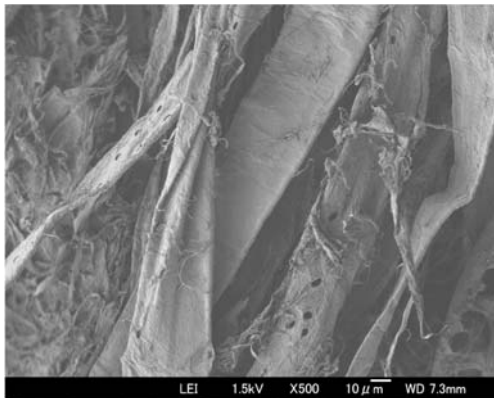
変性パルプ樹脂複合シート線の熱膨張



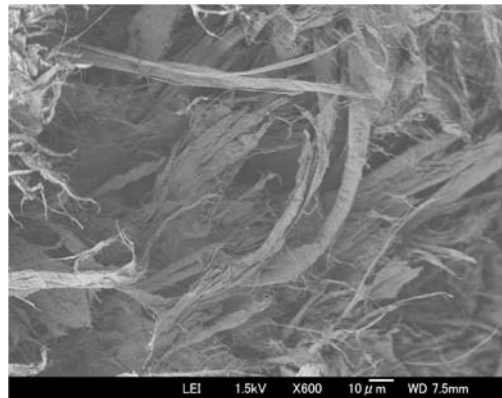
9

フィブリル化パルプのSEM 画像

NBKP

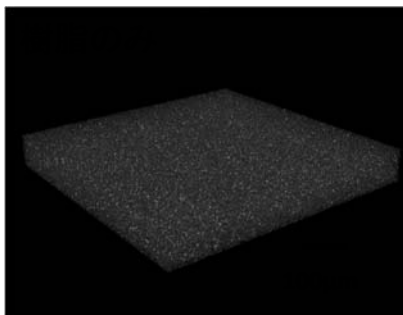
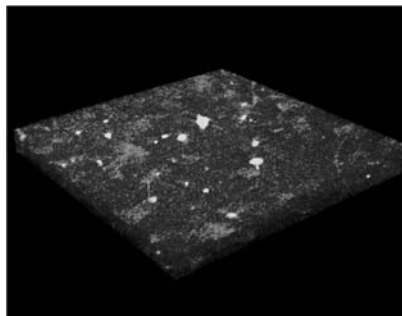
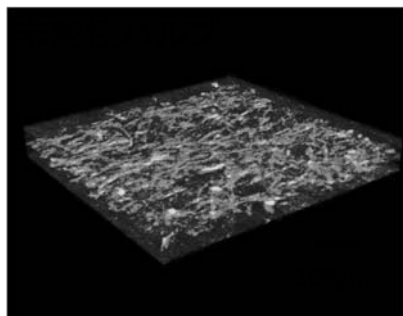


フィブリル化変性NBKP



10

変性パルプ複合樹脂シートのX線CT画像



11

用途探索

表. 透明シートとしての競合技術との基本性能の比較

項目	ガラス	既存プラスチック			競合技術	本技術
		PET	ポリイミド	アラミド	CNF-樹脂	パルプ-樹脂
透明性	○	○	○	○	○	○
線熱膨張係数	◎	×	△	◎	◎	◎
比重	×	○	○	○	○	○
柔軟性	×	◎	◎	◎	◎	◎
コスト	○	○	×	×	×	◎

既存の製品で、上記品質を満足して低価格のフィルムは無い。
 本技術の特徴：軽量、透明、低線熱膨張、フレキシブル、低コスト
 特許化可能

12

用途探索

- ディスプレイ用途の検討

➡ 今の品質ではハードルが高いことが分かった

- ①透明性不足 開発品のヘイズ値4%
(最低でも3%以下、できれば1%以下が要求される)
- ②表面平滑性 …… 未検討
- ③空気、水蒸気バリア性 …… 未検討

- 透明紙としてのアイデア

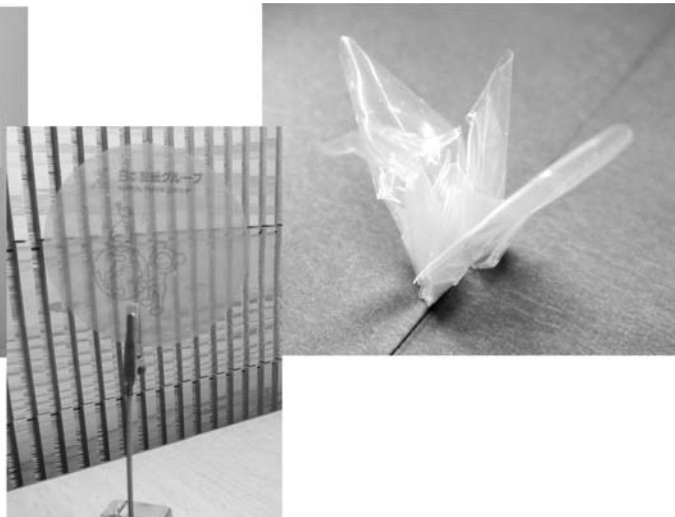
13

透明紙の応用例(アイデア)

- 印刷物の透明化



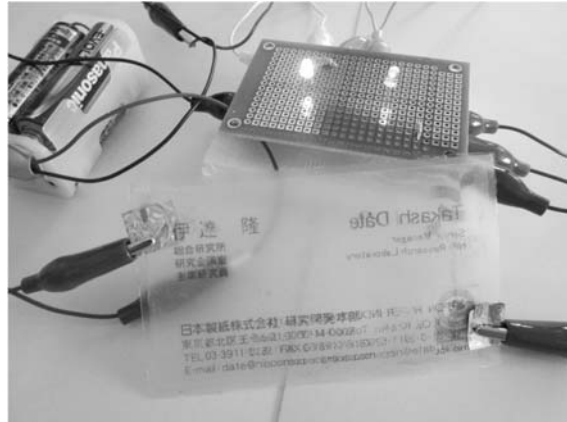
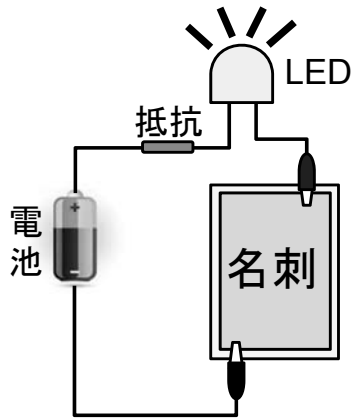
- 折り鶴(立体加工)



14

透明紙の応用例(アイデア)

- 導電性透明名刺



※大阪大学能木准教授、Thi Thi博士の協力により、透明名刺上に銀ナノワイヤ塗布

15

まとめ

- パルプ複合化透明樹脂シートの特徴

- ① 高透明
 - ② 低線熱膨張 (プラスチックのみでは達成不可能)
 - ③ 低コスト (パルプなので低コスト、製造も容易)
 - ④ 印刷した紙も透明化できる
 - ⑤ 透明にした後、立体加工も可能(折ったりもできる)
 - ⑥ 透明シートに導電性付与が可能
- 面白い用途やアイデアがあればご提案ください

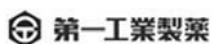
16

一般講演
第一工業製薬（株）
後居 洋介氏

セルロースシングルナノファイバー からなる増粘剤の開発

第一工業製薬株式会社
機能化学品研究所 合成研究グループ
後居 洋介

2014年3月25日



会社紹介

基本情報

創業	明治42年
設立	大正7年
資本金	71億41百万円
本社	京都府京都市南区
従業員数	526名(連結 979名)



セルロースについて

ナノセルロースブーム

化石燃料の枯渇問題



セルロースへの
再注目



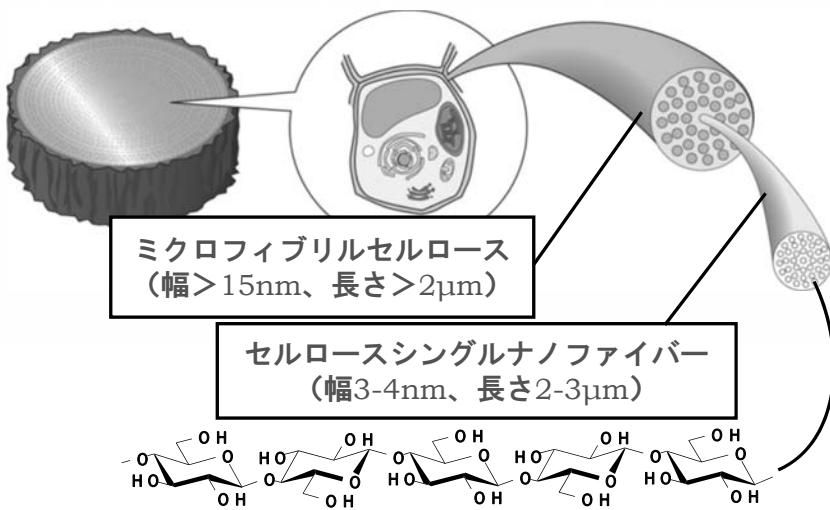
ナノテクノロジーの
発展



セルロースナノ材料の開発

CNFについて

セルロースナノファイバーとは



CNFについて

期待されるCNFの用途

樹脂フィラー

高強度、軽量、低環境負荷

光学部材

透明性、フレキシビリティ、寸法安定性

包装材料

高ガスバリア性、透明性、低環境負荷

その他(増粘剤、製紙用薬剤、フィルター etc)

増粘剤とセルロース

増粘剤の種類

天然系

カラギナン
ローカストビーンガム
キサタンガム
ジェランガム
タマリンドガム
ゼラチン
プルラン
寒天
グルコマンナン
アラビアガム
デンプン
ヒアルロン酸
コラーゲン
セルロース粉末
マイクロフィブリルセルロース

半合成系

カルボキシメチルセルロース
ヒドロキシエチルセルロース
メチルセルロース
ヒドロキシプロピルセルロース
カルボキシメチルデンプン
アルファー化デンプン
シクロデキストリン
デキストリン
ヒドロキシプロピルデンプン

合成系

ポリビニルアルコール
ポリビニルピロリドン
カルボキシビニルポリマー
ポリアクリル酸ナトリウム
ポリエチレングリコール
ポリオキシエチレン-
ポリプロピレングリコール

なぜ、こんなに多種類が必要？

増粘剤に求められること

粘性

増粘，ゲル化，乳化・分散，
分離防止，気泡安定

安定性

耐塩性，耐溶剤性，耐pH性，
耐微生物性，水中での安定性，
加熱安定性，他成分との相溶性

皮膜形成

皮膜形成能，結着力，
崩壊性，バリア性，溶出制御

使用感

味，塗布感，食感

安全性

安全性，法規対応

経済性

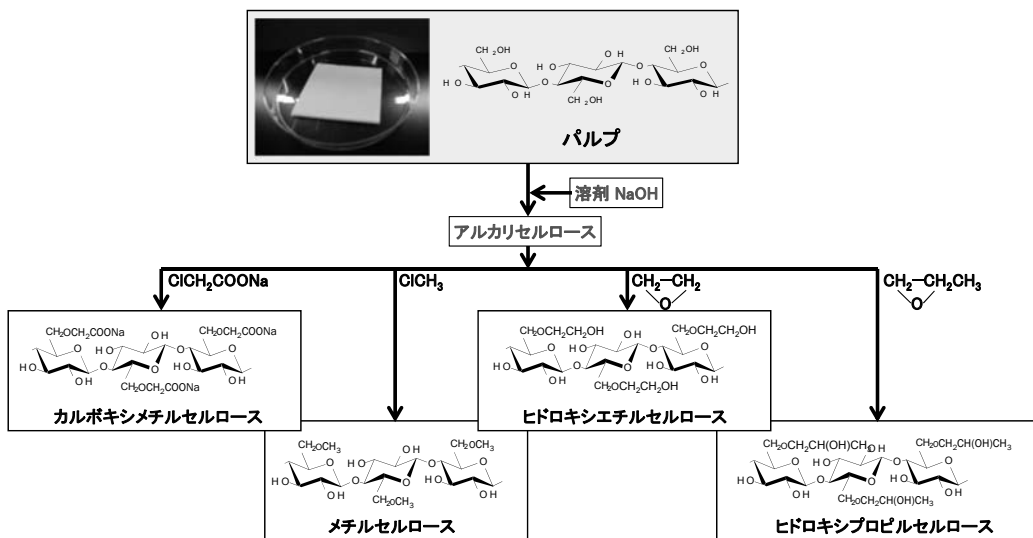
添加量，価格

その他

結晶析出防止，
デンプンの老化防止

etc

水溶性増粘剤の製造方法



CNFからなる増粘剤 レオクリスタ

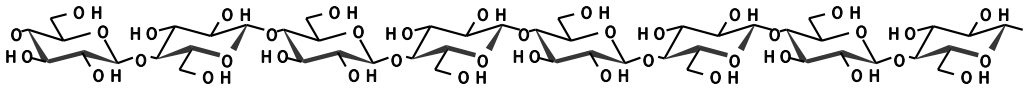
RHEOCRISTA C-2SP

透明、無臭

高いチクソ性 - スプレーできるゲル

高い増粘性、乳化・分散安定性

みずみずしい感触

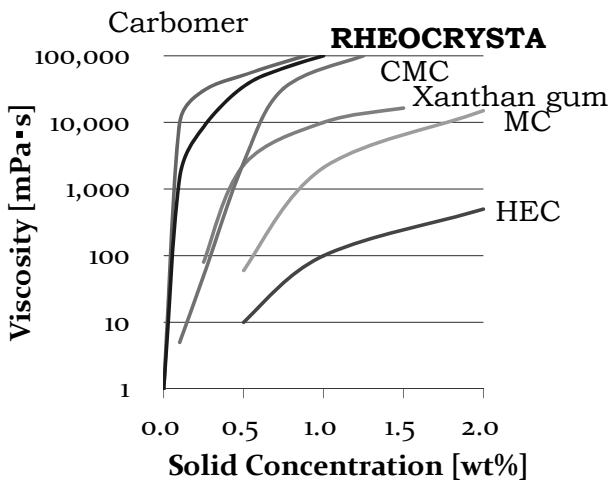


第一工業製薬

9

CNFからなる増粘剤 **レオクリスタ**

レオクリスタとは？

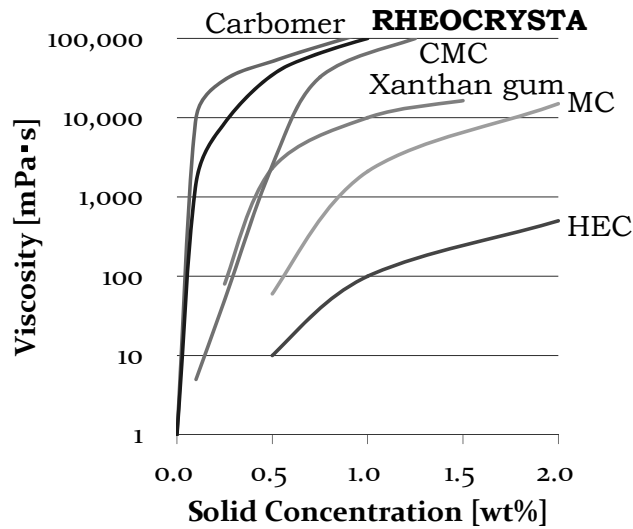


0.5% RHEOCRISTA (solid)

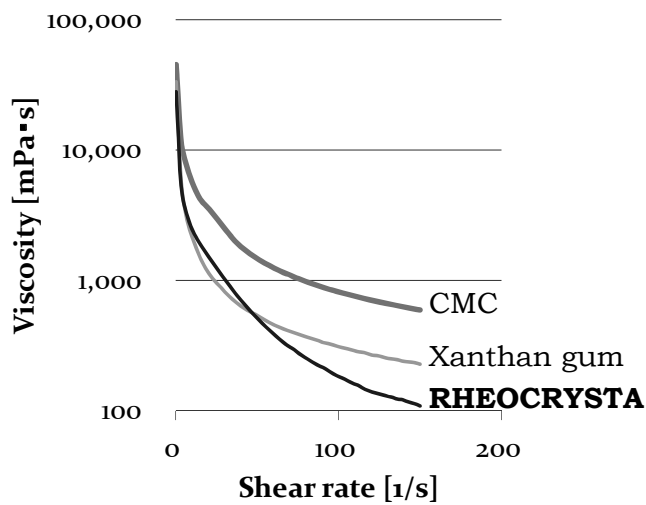
第一工業製薬

10

高い増粘効果



高いチクソ性

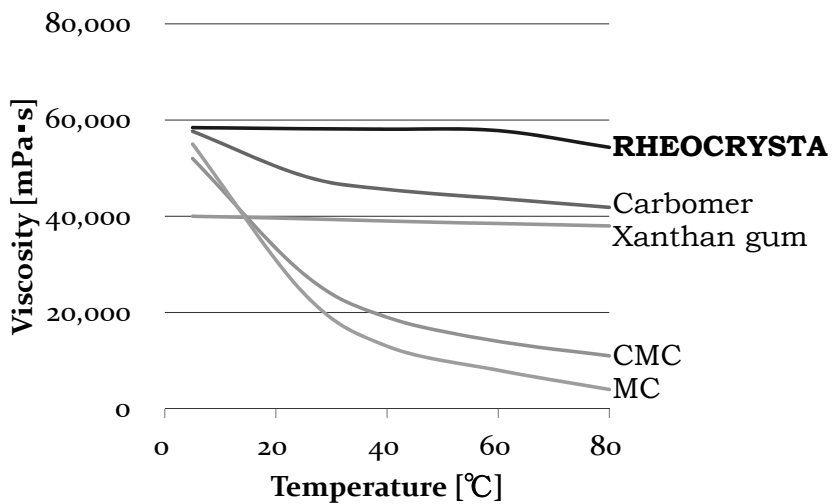


スプレー可能なゲル

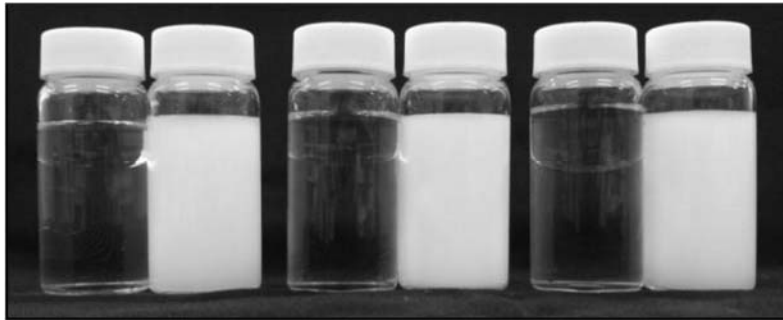


静置時はゲル状、せん断により低粘度化

温度の影響を受けない



乳化安定性



流動パラフィン

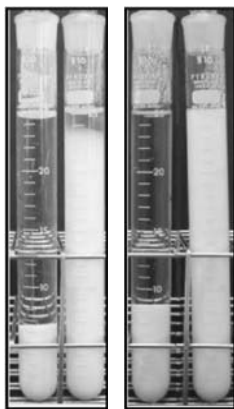
オリーブ油

シクロペンタシロキサン

0.1% (固形分) 以上のレオクリスタを添加することで安定な乳化物が調製可能
 様々な種類の油を乳化可能



分散安定性

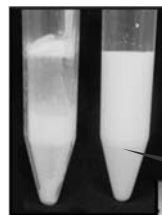


TiO₂

CaCO₃

(L) Blank, (R) 0.1% RHEOCRISTA

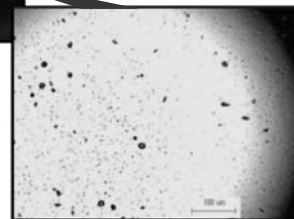
0.1%以上 (固形分) 添加により
 無機粉末の沈降を防止



撥水加工酸化チタンの水分散物

(L) Blank

(R) 0.2% RHEOCRISTA



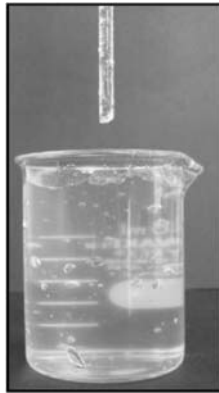
界面活性剤を用いずに
 撥水加工顔料を水中に
 均一分散可能



みずみずしい感触



2.0% Xanthan Gum



0.75% RHEOCRISTA

曳糸性を示さない



べたつかない



まとめ

レオクリスタとは

新規の増粘・ゲル化剤

環境負荷の少ない天然資源“セルロース”由来

レオクリスタの特長

高い増粘性

高いチクソ性

高い乳化・分散安定性

みずみずしい感触

一般講演

中越パルプ工業（株）

田中 裕之氏



セルロースナノファイバーの開発

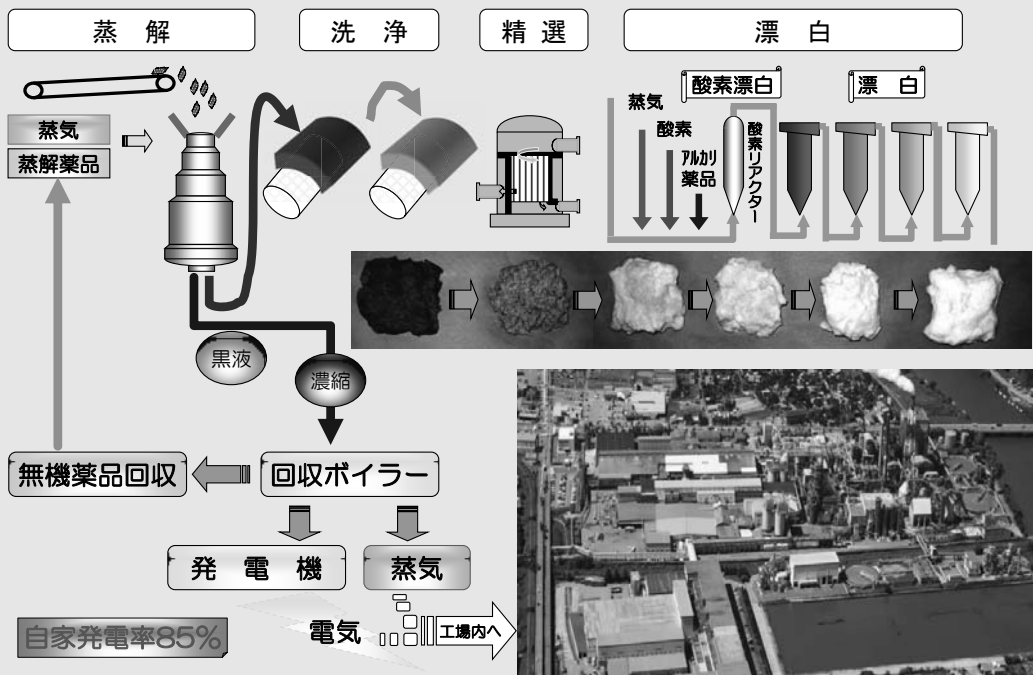
中越パルプ工業株式会社
開発本部開発部
田中裕之



創業 : 1947年(昭和22年)2月20日
資本金 : 172億円(2013.3.31現在)
従業員数 : 828名(2013.3.31現在)
売上高 : 892億32百万円(2010.4~2011.3)
事業内容 : パルプ類、紙類の製造、加工、売買



セルロースナノファイバーの原料：木材パルプ





セルロースナノファイバーの原料：竹パルプ

竹材集荷の取組



2~4mに玉切り



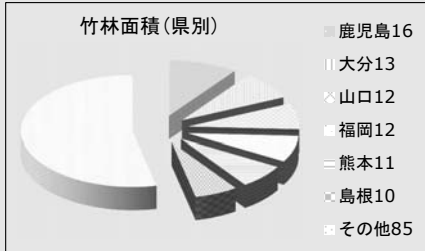
チップ工場へ運搬



チップ化



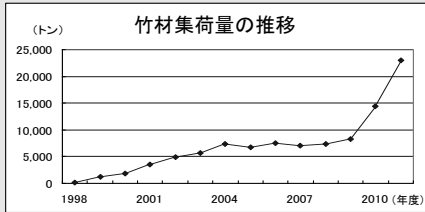
製紙用竹チップ



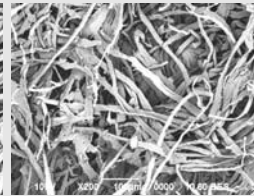
タケノコを安定集荷するには、樹齢5年以上の親竹を間伐することが重要。

間伐した親竹の処分に困った地元農家から、鹿児島県を通じた間伐竹の利用拡大の要請があった。

1998年、当社川内工場にて、紙の原料として『竹』の受け入れを始めた。さらに2009年には、国産竹100%原料による環境配慮紙「竹紙100」の販売を開始した。



竹pulp (叩解後)



広葉樹pulp (叩解後)



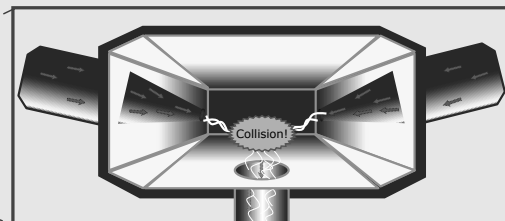
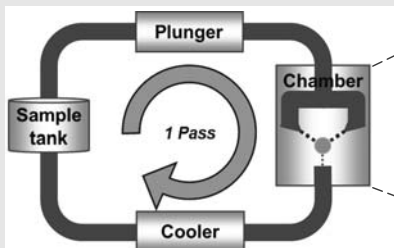
セルロースナノファイバー調製法

水中対向衝突法：ACC法 (Aqueous Counter Collision)

Kondo.T., et al., US Patent No.7,357,399.

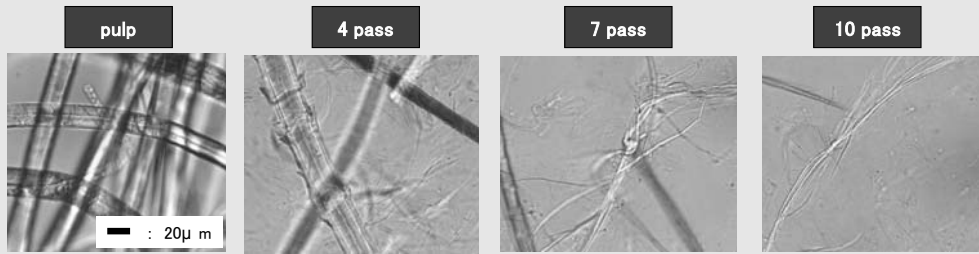
水中対向衝突法 (ACC 法) は、素材の種類を問わない水のみを用いるナノ微細化法のため、ナノ産業素材のみならず食品、医療にも適用可能です。衝突時の噴出圧力を調整することによりナノスケールでのサイズ調整も行えます。さらに、同じセルロースでも、ACC法によってナノサイズにすることにより、植物か、微生物か、あるいは、海藻か、など原料の由来に依存して、それぞれの特徴の違いが顕著に表れてきます。この手法を弊社で所有する各種パルプに適用しますと、原料種により得られるセルロースナノファイバーの特徴が異なることも最近分かってきました。

1. 重合度の低下が起こらない
2. 分子構造に変化を与えない



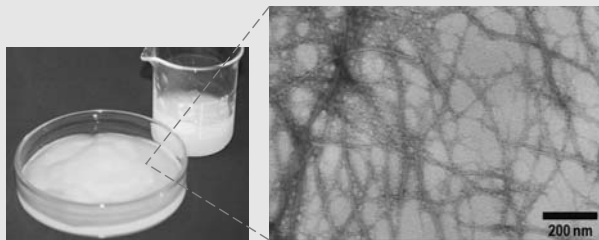


竹パルプのナノファイバー化プロセス



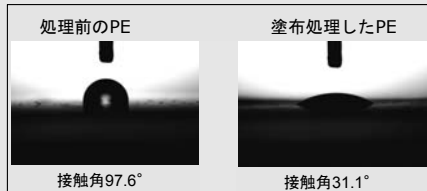
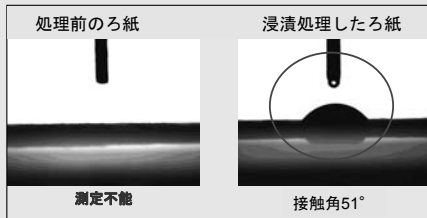
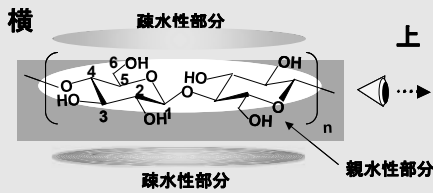
光学顕微鏡400倍観察：解像度より太い未解織の繊維が徐々に少なくなる。

pass:衝突回数



ACC法により発現するユニークな特徴

セルロースの持つ両親媒性の機能を引き出し素材化 (特許第5419120号)



Kose, R., Kasai, W., Kondo, T., Sen-i Gakkaishi, 67, 163-168 (2011)

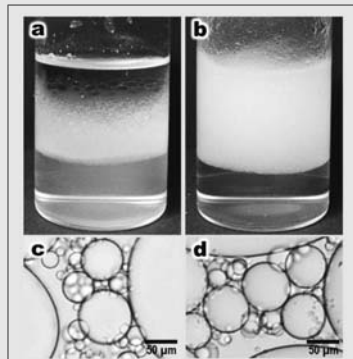
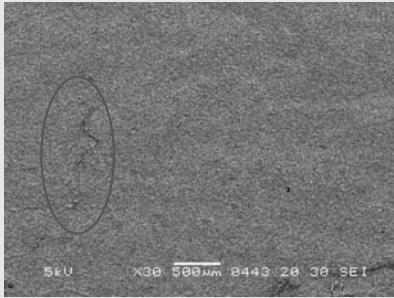


Fig 8 - Appearance of water/n-hexane emulsions containing (a) wood-derived and (b) bamboo-derived CNF observed five days after mixing. Optical microscopy images of cloudy phase for samples containing (c) wood-derived and (d) bamboo-derived CNF, respectively.

Tsuboi, K., Yokota, S., Kondo, T., Nord. Pulp Pap. Res. J., 29,69-76(2014)



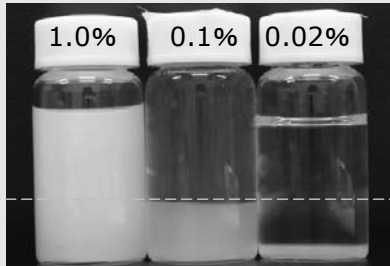
品質管理について



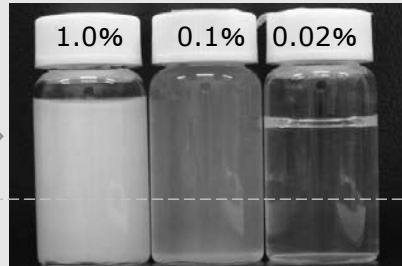
SEM画像 : LB-20pass処理

ACC処理を繰り返しても1 μm程度の解繊不十分なマイクロ繊維が一部残る。この繊維を除去すると分散性が改善する。

1日放置してサンプルの分散性を比較した下の写真。除去前の0.1%サンプルを見ると、沈降した繊維の層が確認できる。これはマイクロ繊維にナノ繊維が吸着されたものと思われる。マイクロ繊維を除去すると分散安定性は改善することが判る。



除去前のサンプル写真

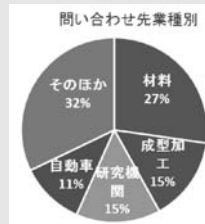


除去後のサンプル写真



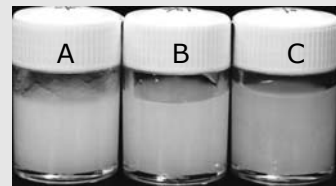
セルロースナノファイバーの提供

2013年3月よりサンプルの提供を開始し、お客様のご意見・ご要望を賜りながら、品質改善・コストダウンなどに取り組んでいます。ここに挙げているサンプルに限らず、ご要望に応じたサンプルを提供し、皆様の最終製品開発のお手伝いを行ってまいります。



CNF-10

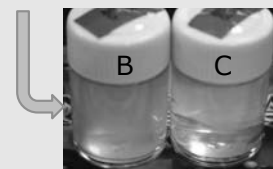
項目	濃度 (wt%)	販売ロット
CNF-1	~1%~	10 kg (必要量に応じ対応)
CNF-10	~10%~	200 g



CNF-1 : 条件A~C

条件	解繊	状態
A	低	低解繊でコスト重視
B	中	解繊不足の繊維を除去
C	高	よりシャープな繊維径

原料	パルプ
BB	竹
LB	広葉樹
NB	針葉樹



0.1wt%に希釈した写真

一般講演
大王製紙（株）
大川 淳也氏

『ナノセルロースを用いた ガスバリア紙の開発』

○大川淳也*1 松末一絃*1 深堀秀史*2 内村浩美*2

*1大王製紙株式会社 技術開発部

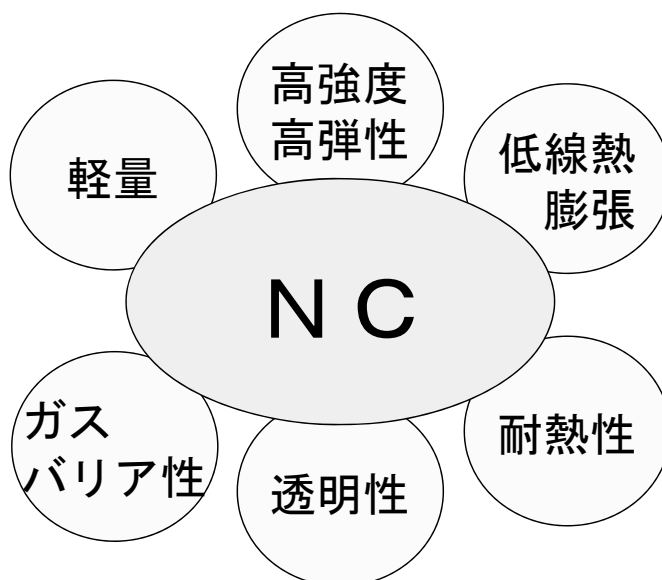
*2愛媛大学大学院 農学研究科 紙産業特別コース

発表内容

ナノセルロース（NC）を用いた ガスバリア紙の開発

1. 研究の背景・目的
2. 製紙用パルプからNCの製造
3. NCを用いたガスバリア紙の開発
4. 結論

<NCの特異的性質>



本研究の目的

1. NCの製造

製紙用パルプを原料として、

用途に適したNCを製造する

2. NCの用途開発

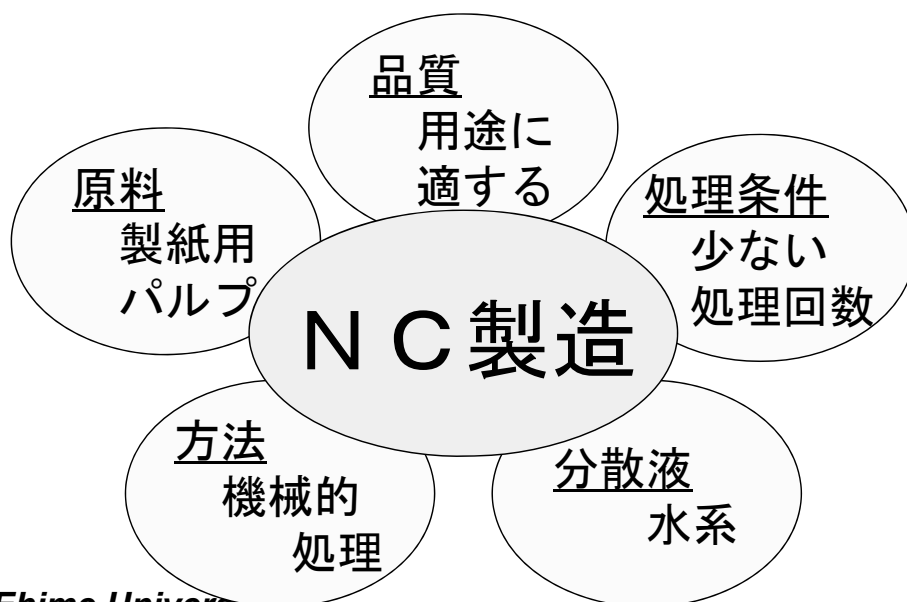
NCを用いて実用的な製造方法の

ガスバリア紙を開発する

<NCの製造に対する我々の前提条件>

- ①製紙業界の従来技術・現有設備の利活用
- ②パルプと同じ化学組成・化学構造
- ③環境調和型設計
- ④少ない処理回数・省エネルギー

<NCの製造に対する我々の考え方>



N Cの製造

< N Cの製造条件 >

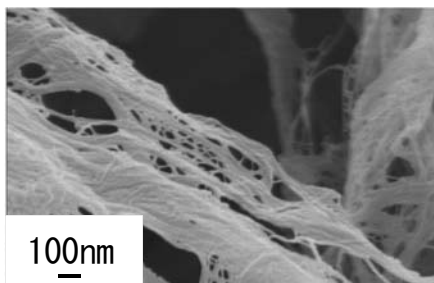
- ・ 原料
広葉樹漂白クラフトパルプ
- ・ 分散媒
水のみ
- ・ 前処理（叩解処理）
ナイヤガラビーター
- ・ N C化処理
グラインダー

N Cの製造

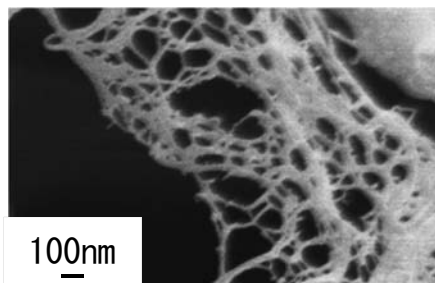
S E M観察結果

グラインダー処理後

前処理なし
30パス



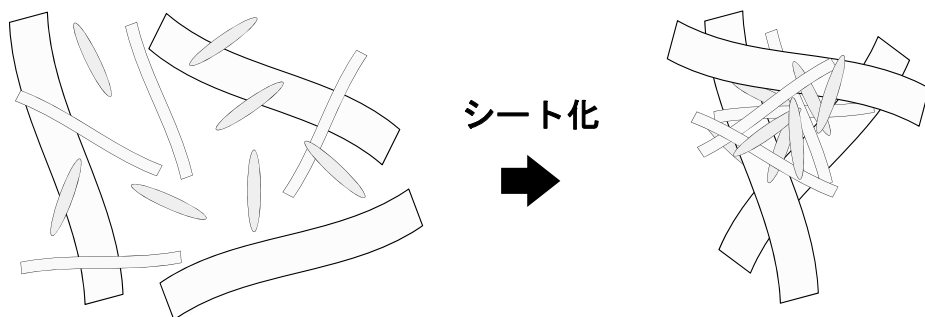
前処理あり
2パス



N Cの用途

機械的処理で製造したN C

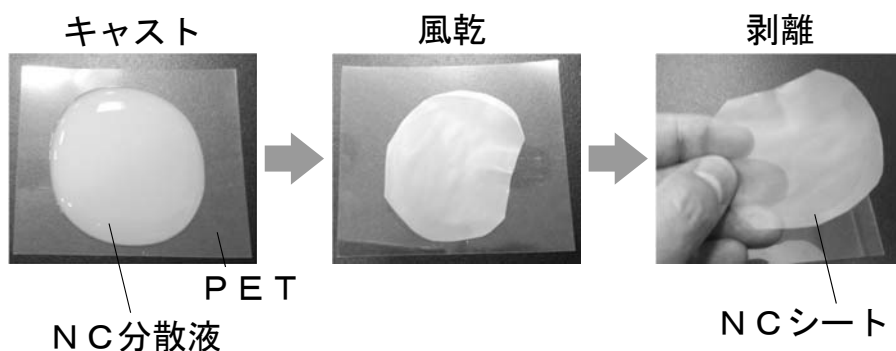
N Cのサイズ(幅・長さ)が均一ではない
= 大小さまざまな繊維が混在する



緻密なシートを形成？

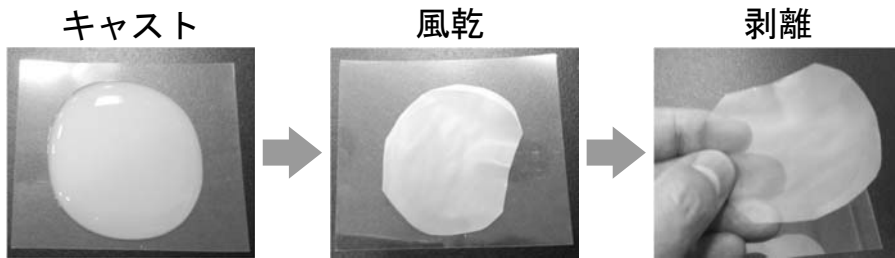
N Cの用途

<N Cシートの作製>



酸素バリア性評価

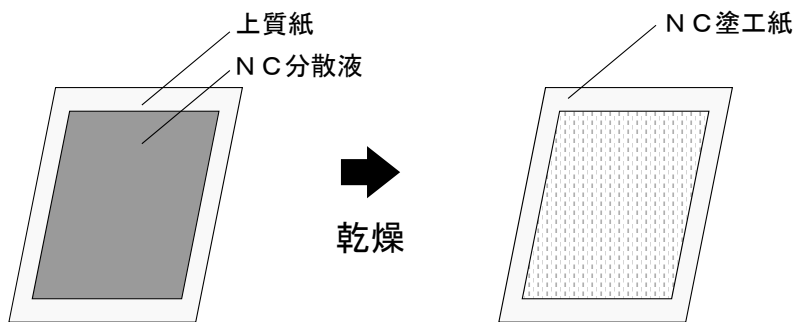
① NCシート



試料名	酸素透過度 [ml/(m ² ·day·atm)]
NCシート	1.7
低密度ポリエチレン	5,629
ポリエチレンテレフタレート (PET)	71.1

酸素バリア性評価

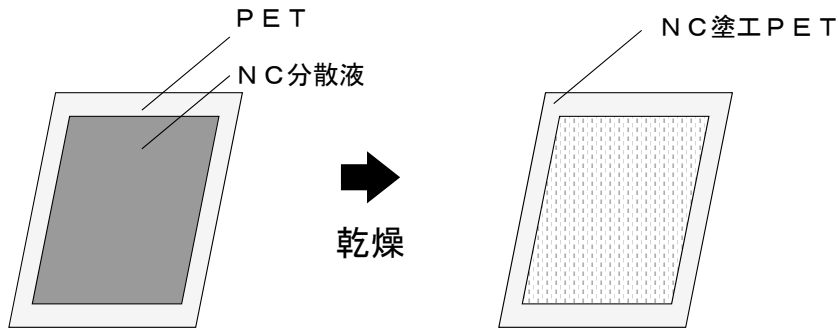
② NC塗工紙



試料名	酸素透過度 [ml/(m ² ·day·atm)]
NC塗工紙	120,400
NCシート	1.7

酸素バリア性評価

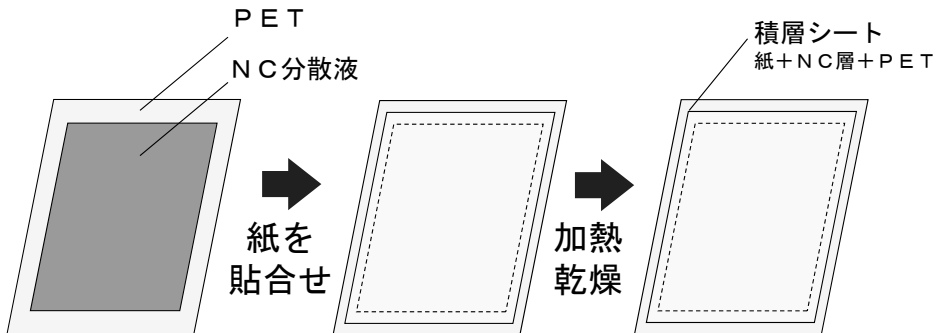
③ NC塗工フィルム



試料名	酸素透過度 [ml/(m ² ·day·atm)]
NC塗工PET (自然乾燥)	3.7
NC塗工PET (加熱乾燥)	64.8
PET	71.1

ガスバリア紙の作製

④ 積層シート



試料名	酸素透過度 [ml/(m ² ·day·atm)]
積層シート (加熱乾燥)	検出下限以下
NC塗工PET (自然乾燥)	3.7
NC塗工PET (加熱乾燥)	64.8
PET	71.1

1. 製紙用パルプを叩解処理とグラインダー処理の機械的処理を組合せることにより
少ない処理回数でNCを製造できた
2. 機械的処理のみの部分的なNC化でも
そのNCシートは酸素バリア性を有する
3. フィルムに塗工したNCに紙を貼り合せて
乾燥することにより、加熱乾燥でも
酸素バリア性を持つ積層シートを得た

ナノセルロースに関する問合せ先

大王製紙株式会社 技術開発部

799-0402 愛媛県四国中央市三島紙屋町628

E-mail: nanocell@daio-paper.co.jp

担当: 真鍋・西嶋・大川

一般講演
(株) 日本製鋼所
時久 昌吉氏

セルロースナノファイバーと樹脂との 複合材料の製造技術開発

2014年3月25日

(株)日本製鋼所 研究開発本部 広島研究所

時久 昌吉*、竹内 貴季、横溝 和哉、福島 武、岩井 淳一

1. はじめに

(株)日本製鋼所のビジョン
～日本製鋼所 環境・社会報告書2013より～

私たちJSWグループは
“ものづくりNo.1グローバル企業”を目指し、
人と社会に貢献していきます。
JSWグループの総合力を発揮し、持続可能な社会の
実現に貢献します。

(株)日本製鋼所と樹脂との関わり

日本製鋼所は、世界トップの総合樹脂機械メーカーとして高く評価されています。

＊大型造粒機、二軸混練押出機(TEX)

＊フィルムシート装置

＊射出成形機

＊中空成形機



二軸押出機(TEX)



フィルム・シート成形機



射出成形機

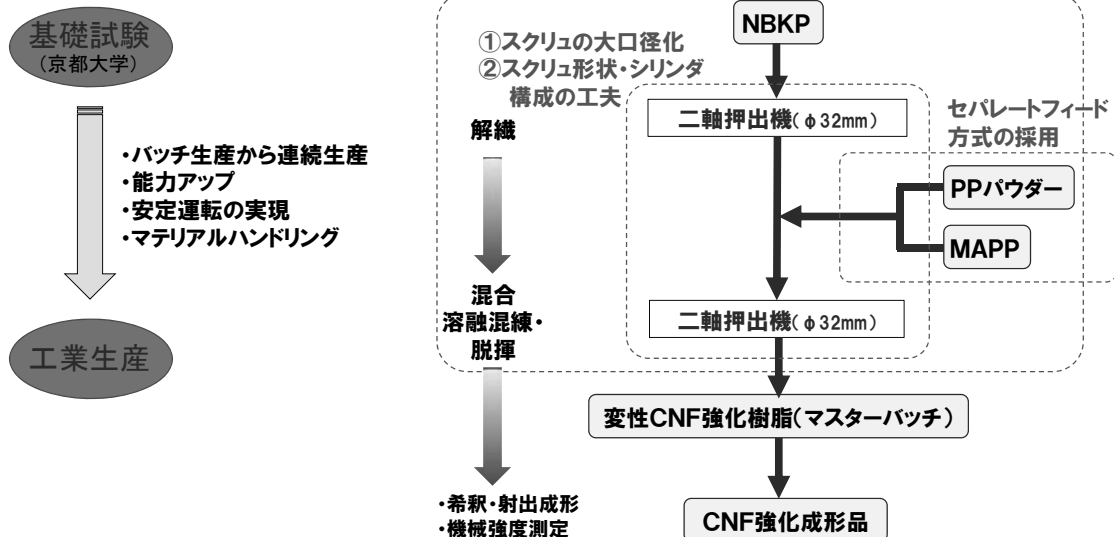


ブロー成形機

2. セルロースコンパウンドの実用化に向けた取り組み

目的:セルロースコンパウンドの工業生産に適用可能な製造プロセスの開発

タンデム方式による連続処理



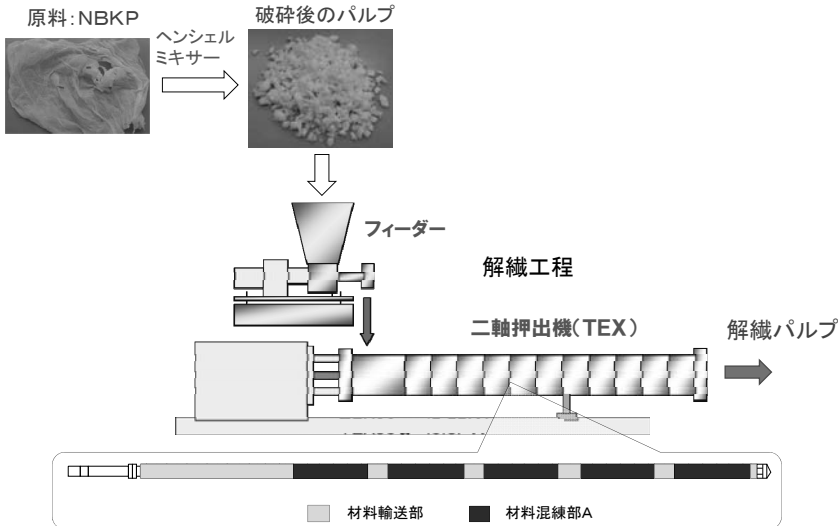
3. セルロースの解繊技術について 実験・評価方法

JSW 髯 日本製鋼所

解繊度合の評価方法

(JSW独自法: 濾過時間測定)

- ① 解繊パルプ (2g) + 水 (200g) をミキサーで攪拌、スラリーを作製
- ② 50mlのスラリーをブフナー漏斗へ供給、約150 μ mのスクリーンメッシュで濾過 (図)
- ③ 水が完全に滴下する時間を測定



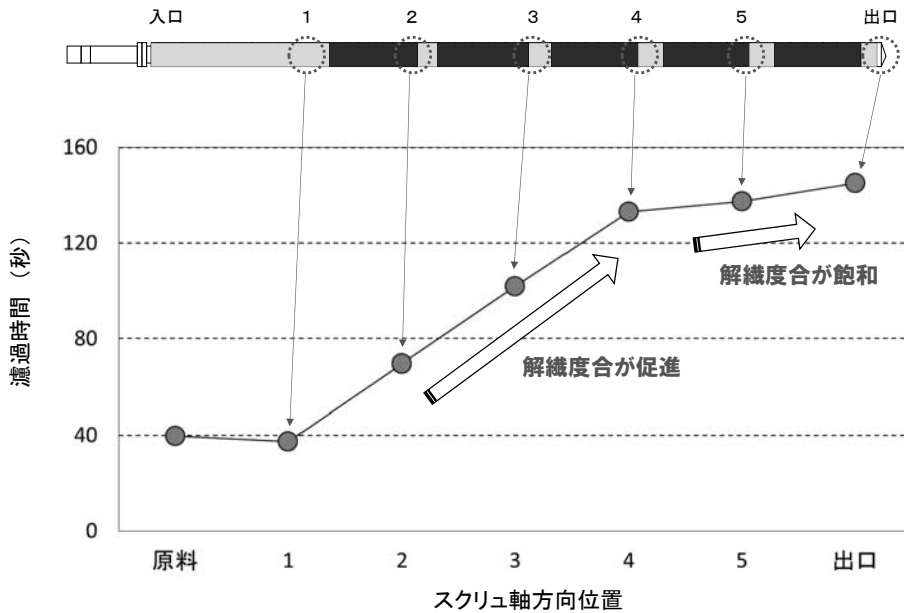
押出工程後、スクリュを取り出して各部のセルロースの解繊状態を評価した



濾過時間測定法

二軸スクリュ押出機内のセルロースの解繊状態

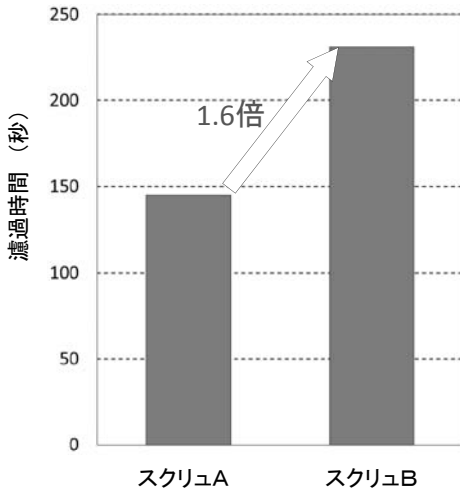
JSW 髯 日本製鋼所



スクリュ形状による解繊度合いの違い

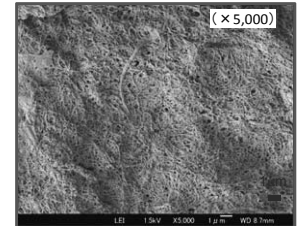
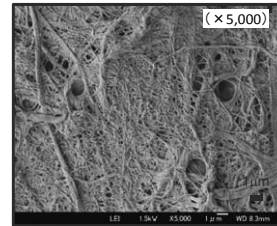
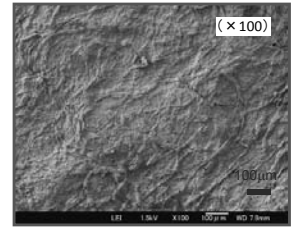
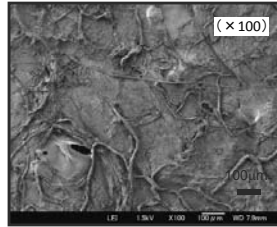
JSW 髯 日本製鋼所

ろ過時間で解繊が進んだことを確認



スクリュA

スクリュB



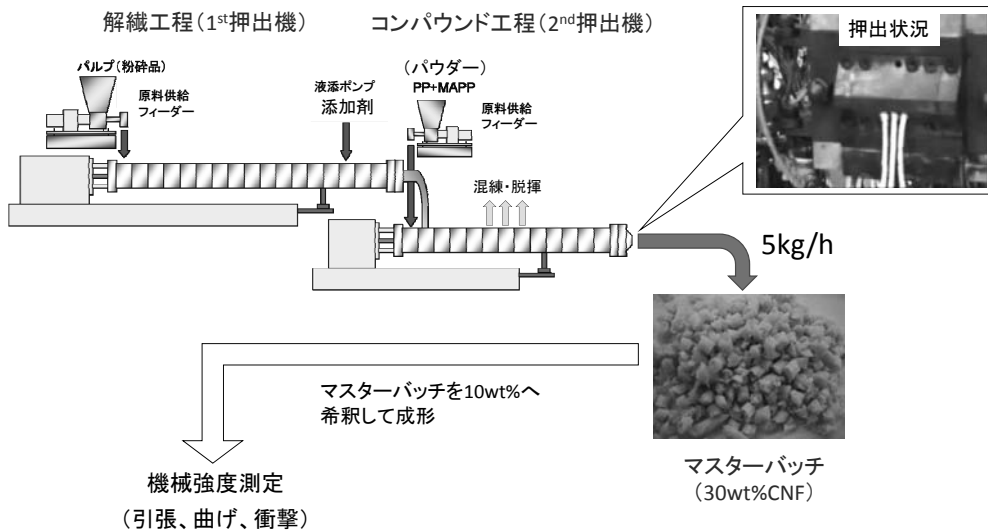
未解繊の塊が多い

ほぼ均一

4. セルロースマスターバッチ製造技術について

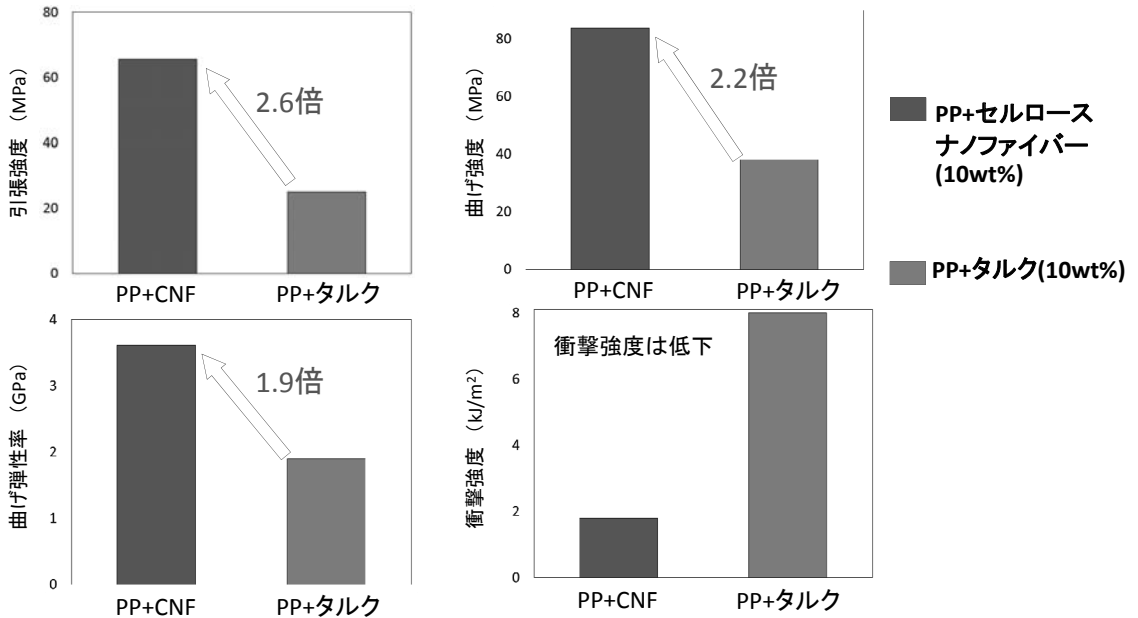
JSW 髯 日本製鋼所

タンデム方式による解繊工程とコンパウンド工程の連続化



セルロースコンパウンド品の物性

JSW 髯 日本製鋼所



5. まとめ

JSW 髯 日本製鋼所

目的:セルロースコンパウンド実用化に向け、工業生産を可能とする製造プロセスを検討。

成果:バッチ式プロセスから連続式プロセスを達成。

- ①二軸押出機タンデム方式の採用
- ②材料供給方法の工夫:樹脂とセルロースの分割フィード方式の採用
- ③スクリュ形状およびシリンダ構成の最適化

⇒ 将来の生産プラントでは、耐食・耐摩耗材料の採用による長寿命化およびスクリュ大口径化による生産性向上が可能。



セルロースコンパウンドの利用拡大に期待する。

一般講演

王子ホールディングス（株）

野一色 泰友氏



王子ホールディングス株式会社

Nanocellulose Symposium 2014

2014年 3月25日 (火)

セルロースナノファイバーによる 樹脂高機能化

王子ホールディングス株式会社

開発研究所

野一色泰友

© Oji Holdings Corporation

March 25, 2014

期待される応用分野



木材パルプから作るハイテク素材

- **ディスプレイ・照明用基板**

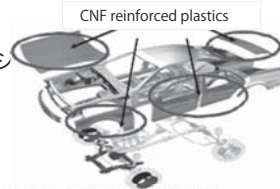
柔軟性、透明性、耐熱性、寸法安定性



スマートウォッチ Smile <http://www.roomie.jp/2013/07/8598> 味り

- **CNF 補強プラスチック**

高強度かつ軽量、再生可能資源、生分解性（例：ポリ乳酸コンポジット）



CNF reinforced plastics

http://www.nsc.co.jp/tech/challenge/transport/car_01.html

- **包装材料、ガスバリアフィルム**

再生可能資源、生分解性、透明性、高ガスバリア性

- **その他、応用が期待される材料**

製紙添加剤、増粘剤、粒子フィルター etc.



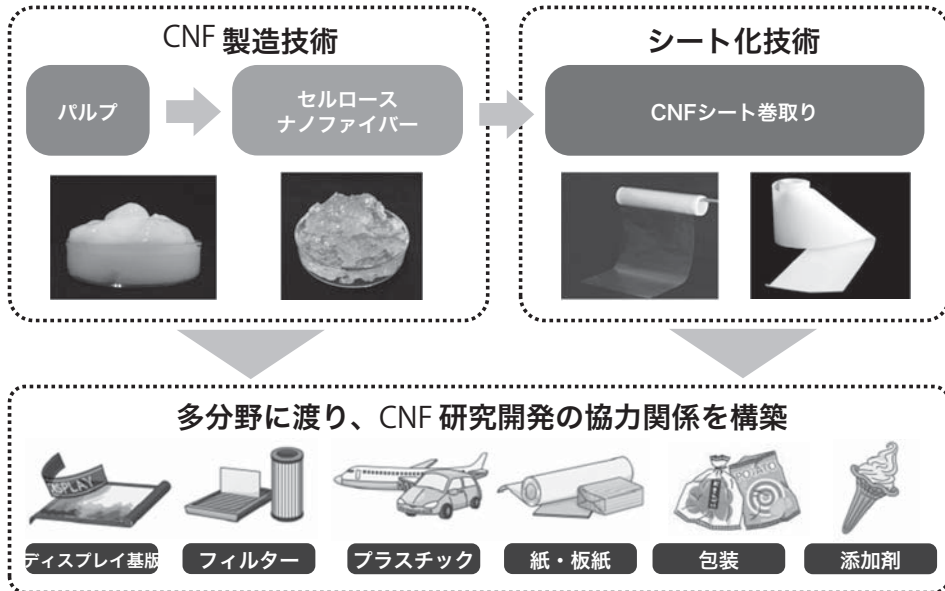
CNF の利用で新たなビジネスを創造

© Oji Holdings Corporation

March 25, 2014

王子のCNF 研究

領域をこえ 未来へ



© Oji Holdings Corporation

March 25, 2014

様々なCNF グレード

領域をこえ 未来へ



化学処理・・・アニオン化、カチオン化、疎水化、反応性官能基の導入など

機械処理・・・処理装置の使い分けにより品質、コストを調整



例えば、

- ・ 化学処理① + 機械処理 → 高透明CNF 透明シート用途など
- ・ 化学処理② + 機械処理 → 疎水化処理CNF 樹脂コンポジット用途など
- ・ 軽微な機械処理 → 低解繊CNF 樹脂コンポジット用途、紙添加剤用途など

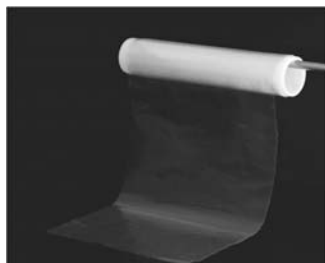
様々な種類のCNFを作り分ける技術を開発
→ 用途に応じたCNF を提供

© Oji Holdings Corporation

March 25, 2014

CNF透明連続シートの物性

領域をこえ 未来へ



< CNF透明シートの特徴・物性 >

- 巻取りで作製可能
- 厚さ：
20~100 μm

全光透過率 (%)	Haze (%)	CLTE (ppm/k)	融点	ガラス転移点
91.4	0.5	7.2	なし	なし
引張強度 (MPa)	弾性率 (GPa)	鉛筆硬度	有機溶剤耐性	フレキシブル性
223	11.6	3H	◎	◎

© Oji Holdings Corporation

March 25, 2014

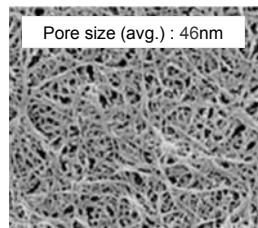
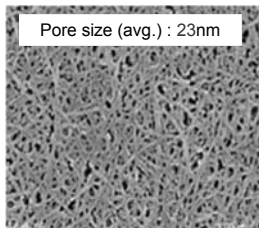
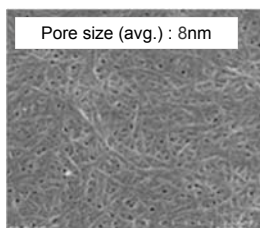
CNF多孔連続シート

領域をこえ 未来へ



< 多孔CNFシートの特徴・物性 >

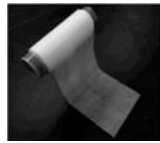
- CNF繊維径： 4~80nm
- 米坪： 8~85g/m²
- 比表面積： 39~148m²/g
- 平均細孔径： 8~46nm
- 空孔率： 35~62%



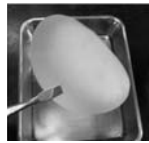
© Oji Holdings Corporation

March 25, 2014

樹脂複合化フィルム



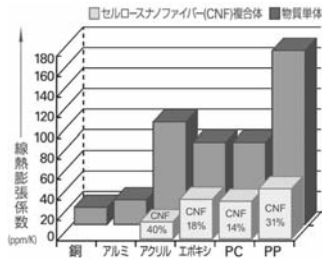
多孔CNFシート



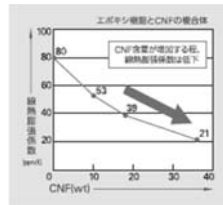
樹脂含浸



透明樹脂複合化フィルム



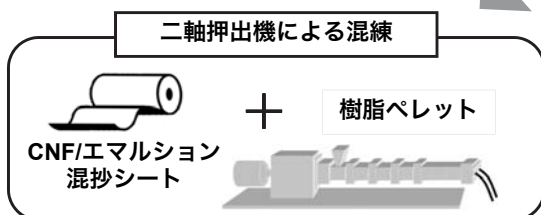
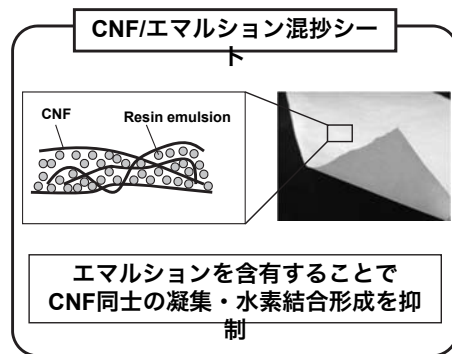
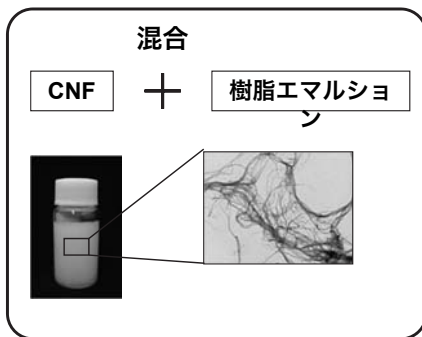
CNF複合体の線熱膨張係数



エポキシ樹脂とCNFの複合体における
CNF配合量と線熱膨張係数

CNFの配合により、樹脂の線熱膨張係数を銅、アルミ並みに低減

CNF/エマルジョン混抄シートを用いた樹脂複合化



CNF 補強樹脂の射出成型

領域をこえ 未来へ

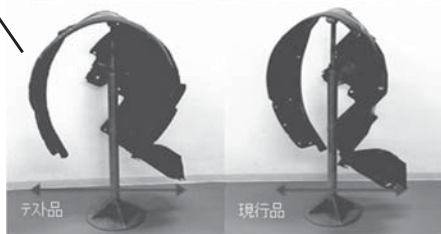
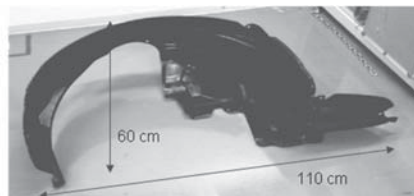
OJI

- 適切な繊維率、樹脂グレードを選択することで大型の射出成型品を作製

テスト品の方が剛性が高くたわまない。



現行品より薄肉・軽量化が可能



射出成型サンプル (タイヤハウス)

(CNF 含有率5%、カラーペレット入)

March 25, 2014

© Oji Holdings Corporation

今後の方向性

領域をこえ 未来へ

OJI

まとめ

- 王子HDでは大学、企業との協力関係のもと、CNF 開発を加速
- 多様なCNF を製造するプロセスを開発
- 製紙技術を応用し、CNF をシート化
多様なCNF シートを作製し、樹脂との複合化により高機能製品を開発中
- CNF スラリー、シート、樹脂複合化品などのサンプルを積極的に提供中
パートナーとの密な研究開発を進めたい



© Oji Holdings Corporation


March 25, 2014

Nanocellulose Symposium 2014
『セルロースナノファイバー』
～日本には資源も知恵もある～

発行日 平成26年3月25日

編集兼発行者	京都大学 生存圏研究所	京都大学 産官学連携本部
	〒611-0011	〒606-8501
	京都府宇治市五カ庄	京都府京都市左京区吉田本町
	電話0774-38-3658	電話075-753-5536

印刷所 株式会社 田中プリント
〒600-8047 京都市下京区松原通麴屋町東入



後 援：(独) 新エネルギー・産業技術総合開発機構
経済産業省近畿経済産業局
(一財) バイオインダストリー協会
(公社) 新化学技術推進協会
(一社) 日本有機資源協会
(一社) 西日本プラスチック製品工業協会
(公財) 京都高度技術研究所