

# 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) で統一した名称がまだ決まっておらず、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、ナノファイバー→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、クリスタル→ナノセルロースクリスタル)

## ●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

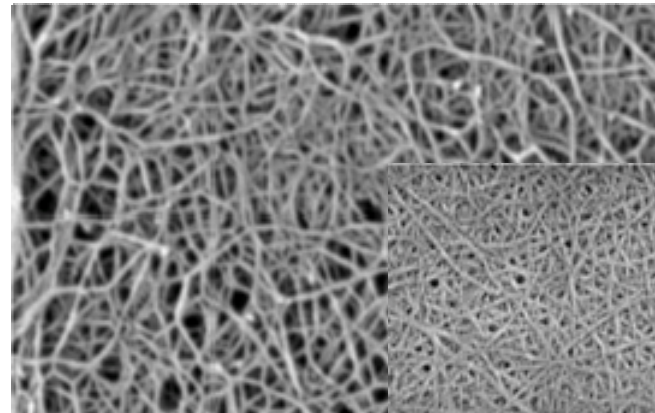
機械的解繊等で製造

### 2) セルロースナノクリスタル(CNC)

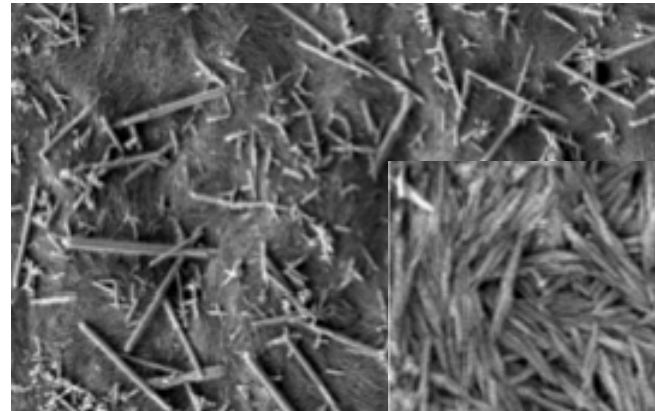
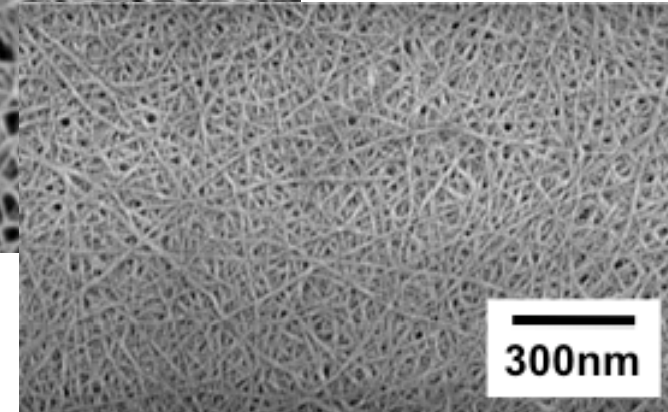
針(ひげ)状結晶

幅10~50nm、長さ100~500nm

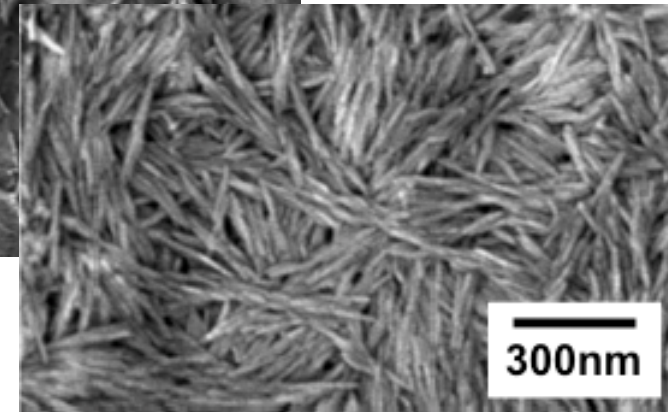
酸加水分解により製造



CNF

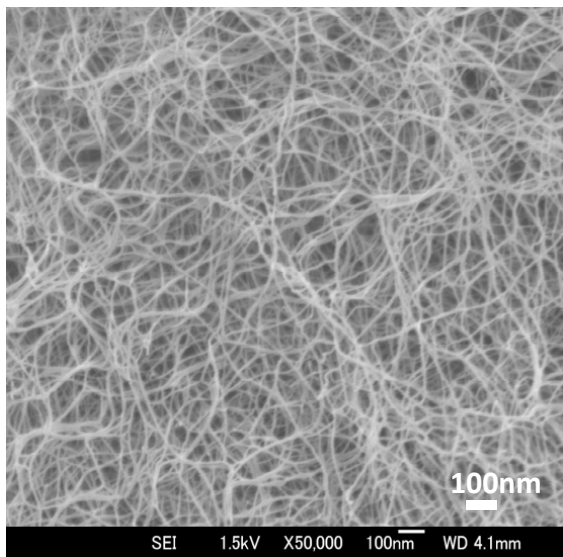


CNC

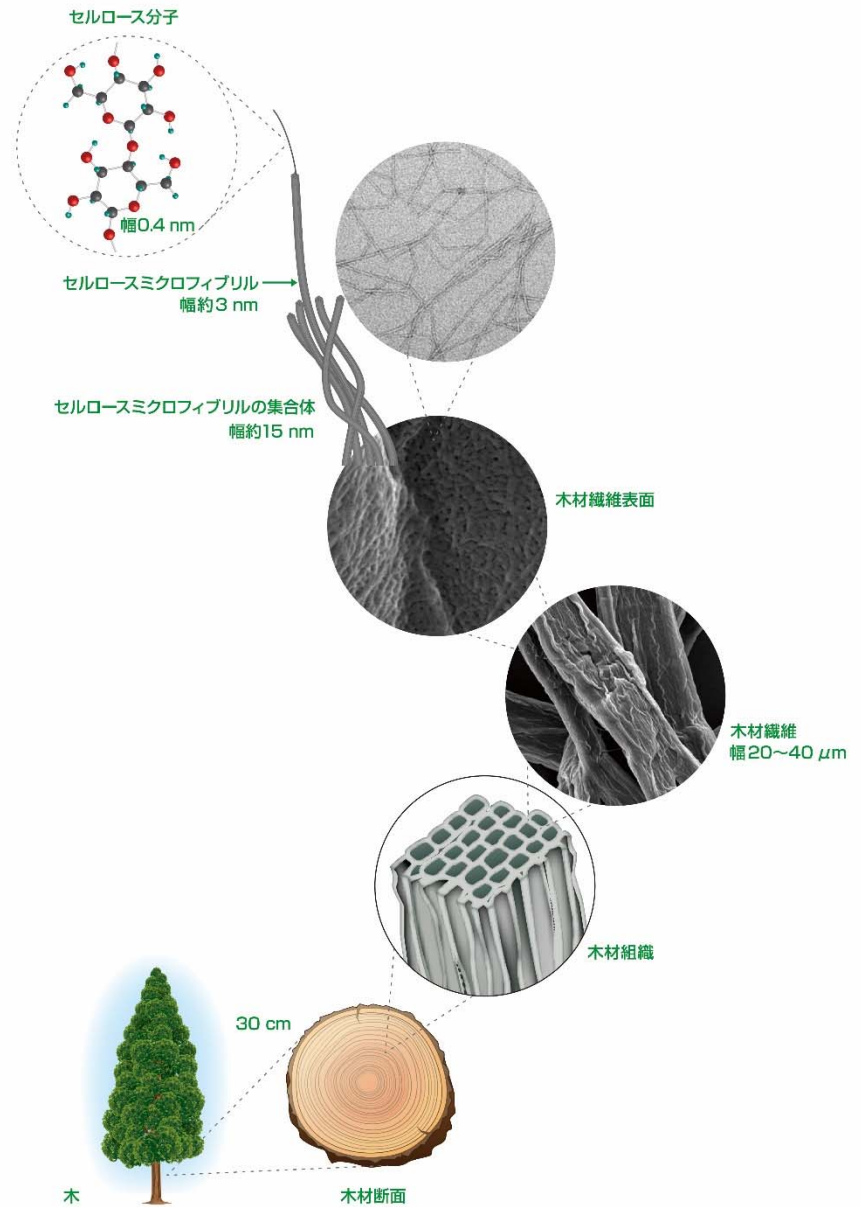


# セルロース ナノファイバーとは

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。



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



# 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倍以上の強度)
- 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



優れた補強用繊維に  
利用できる

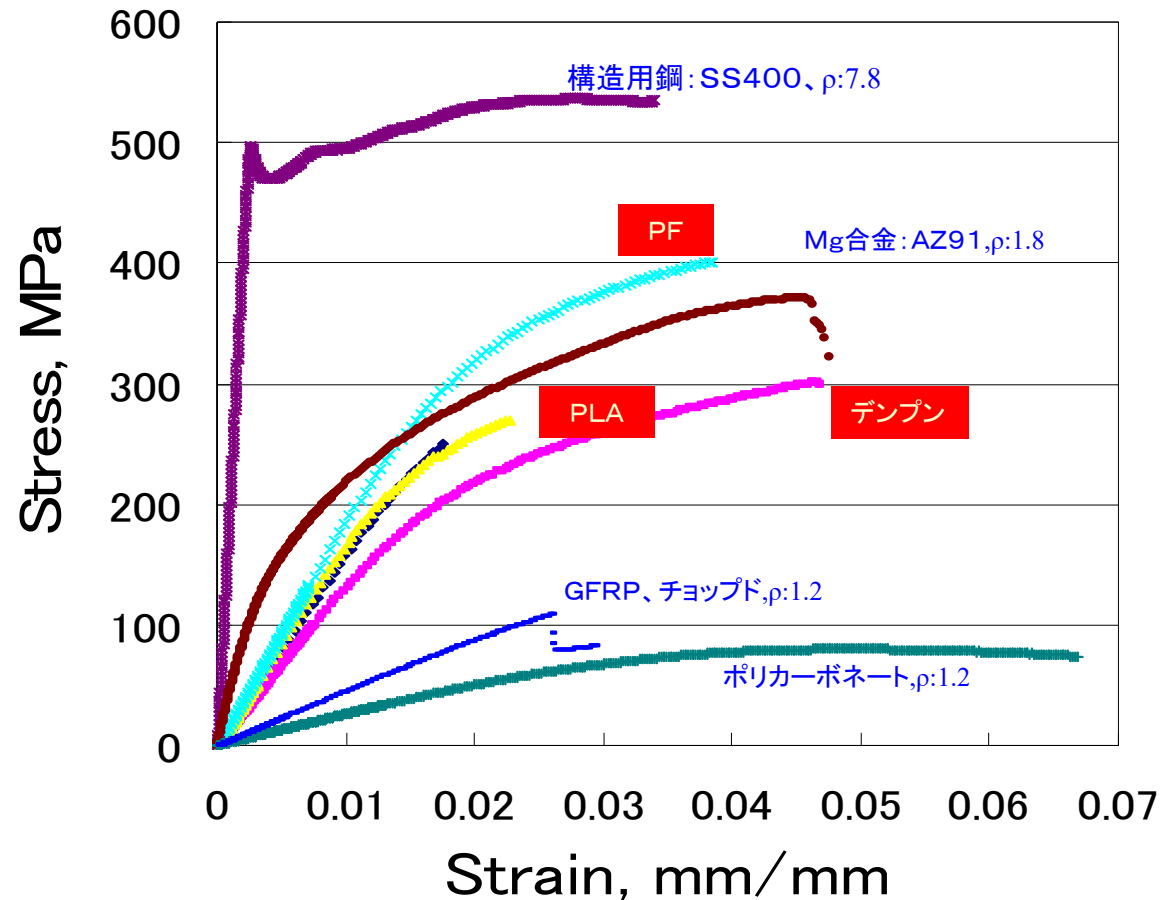
## 補強用繊維としての比較

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
持続型資源	◎	—	—	—

# セルロースナノファイバーの特徴 (複合材としての比較)

●セルロースナノファイバーでシートを作り、熱硬化性樹脂（フェノール樹脂）をしみ込ませ積層後、圧力を加えながら加熱すると、鋼鉄並みの強度を有する材料を鋼鉄の1/5の軽さでつくることが出来ます。

この材料はサーマルリサイクル（焼却による廃棄）が出来ます。



Yano and Nakahara, J. Materials Science, 39, 1635, 2005, 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

# 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。



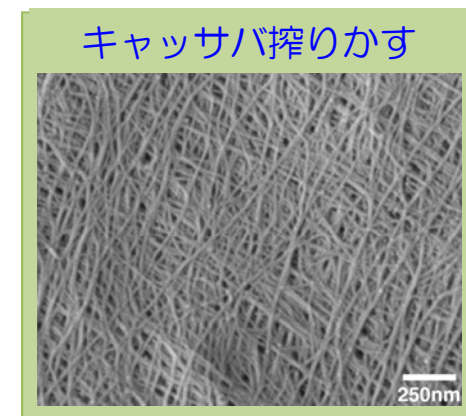
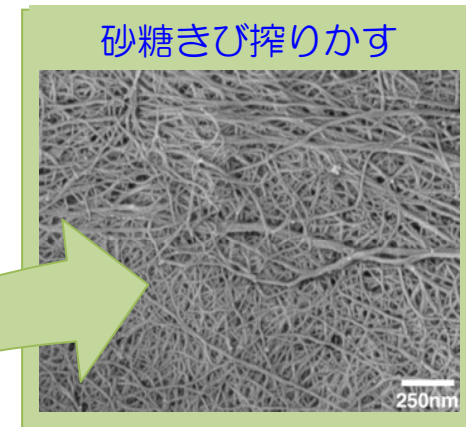
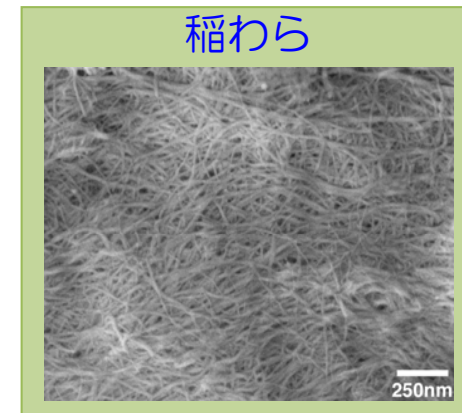
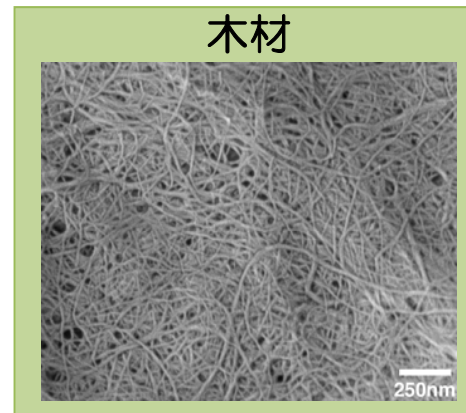
利用可能な世界の植物資源量 (Rowell, 1998)

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

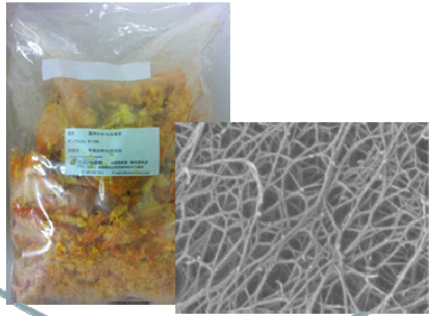
# 様々な原料からの ナノファイバー

## ●他原料のナノファイバー

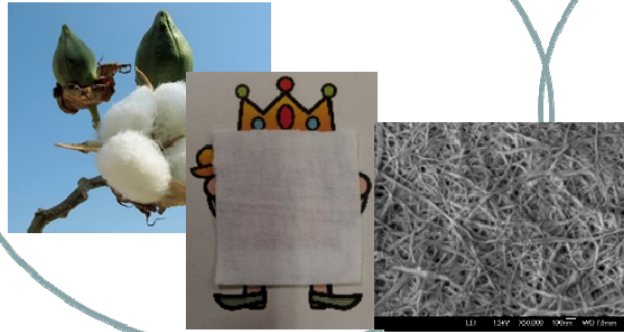
- ・木材と同様に、均一なナノファイバーが得られます。



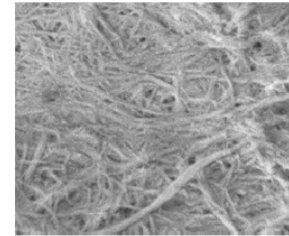
ポンジュース絞りかす



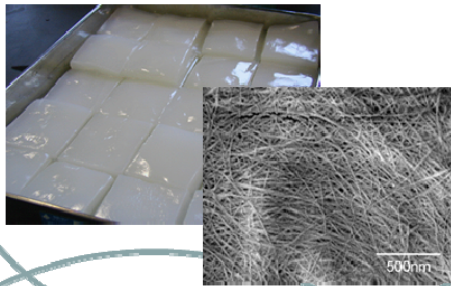
コットン・Tシャツ



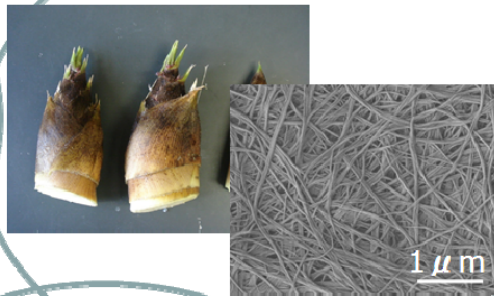
焼酎かす



ナタデココ



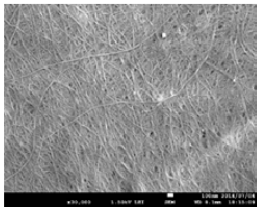
タケノコ



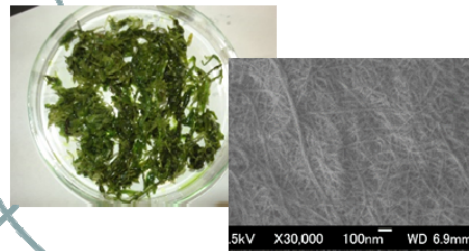
たわし



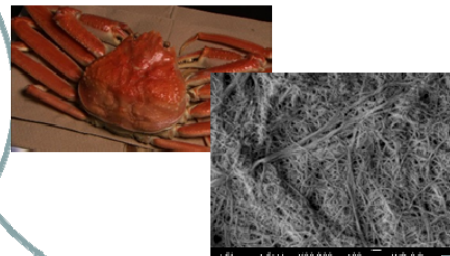
ブドウの皮



オオカナダモ



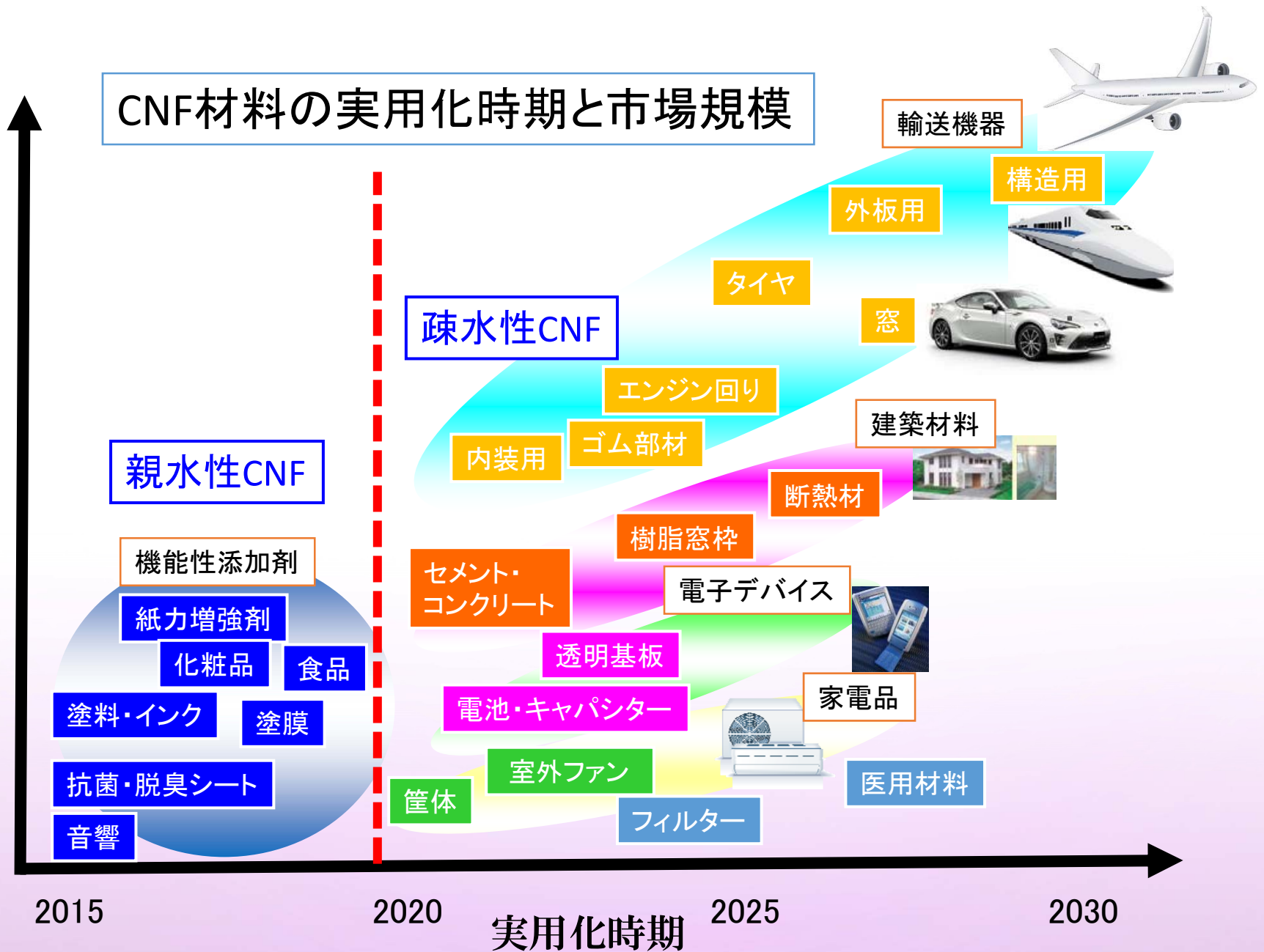
カニ殻



おから、  
ワカメ、  
etc

# CNF材料の実用化時期と市場規模

市場規模





# メディカル・エネルギー・IT・環境分野へ

## セルロースナノファイバー材料の拡がり



# 世界動向：論文・著書数の推移と 矢野Gにおける構造用研究開発の歴史



非可食事業

経産省イノベーション拠点整備



グリーンサステイナブルケミカル基盤技術開発事業



大学発事業創出事業

経産省

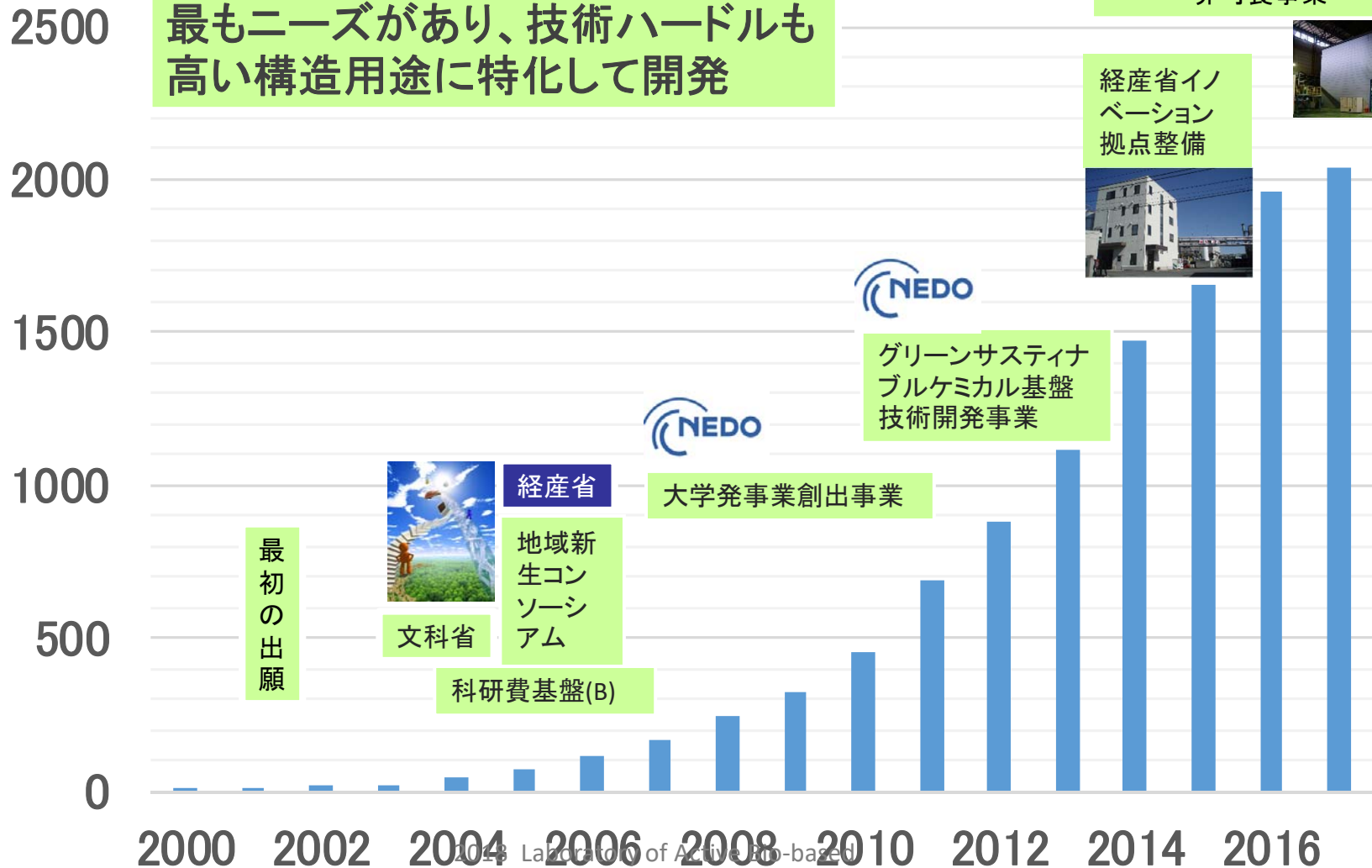
地域新生コンソーシアム

文科省

科研費基盤(B)

最初の出願

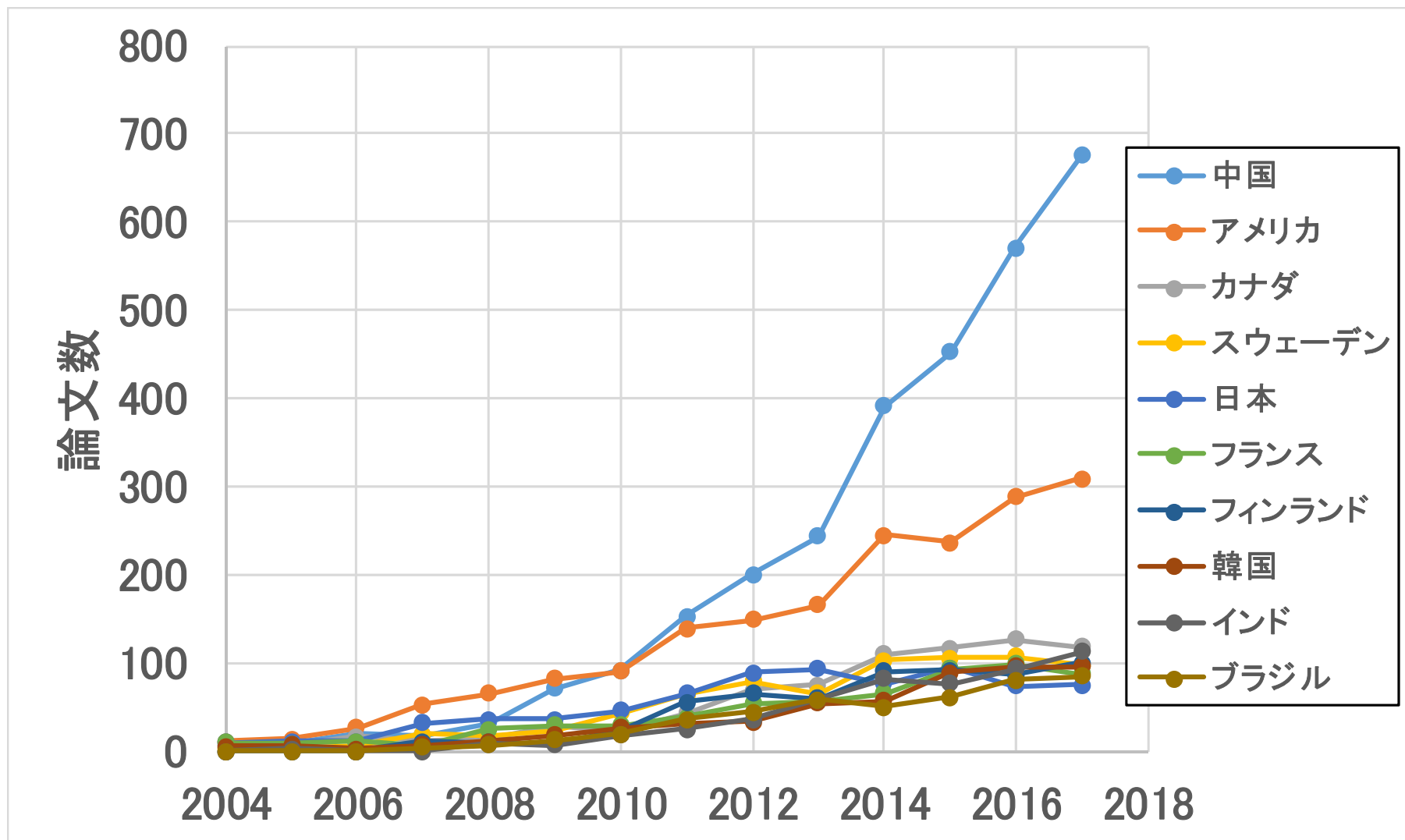
論文数



最もニーズがあり、技術ハードルも高い構造用途に特化して開発



# 世界動向：論文数の推移(国別) (2000年以降)

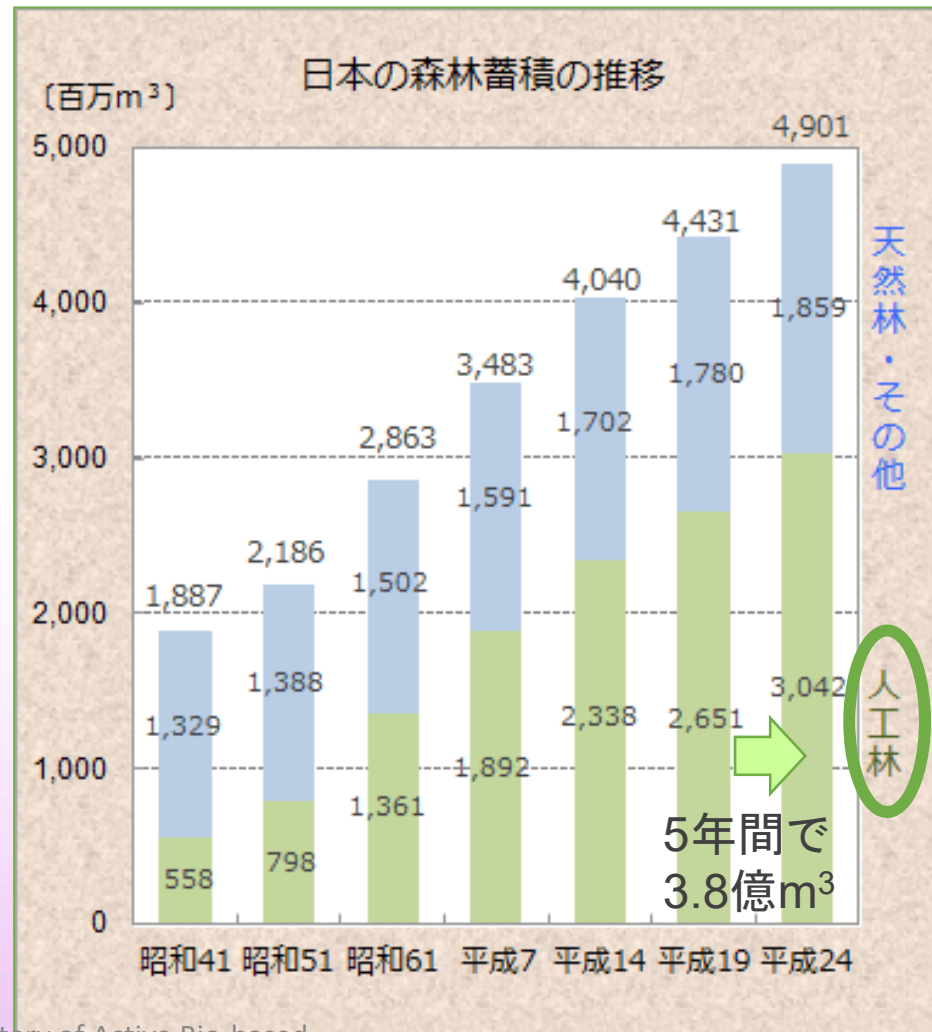


# 日本の人工林ではセルロースナノファイバーが 毎年1500万トン増えています



日本は国土の  
7割が森林、  
しかも....

我が国は人工林の蓄積量が毎年  
7500万 $m^3$ 増加しています。  
スギ、ヒノキ中心の木材1 $m^3$ の重量を  
約400kgとすると、その半分はセル  
ロースナノファイバーなので、人工林  
で毎年1500万トンのセルロースナノ  
ファイバーが蓄積していることになりま  
す。我が国における年間プラスチック  
消費量の約1.5倍の量に匹敵します。



# 矢野研究室の歴史： 私たちの研究ポリシー

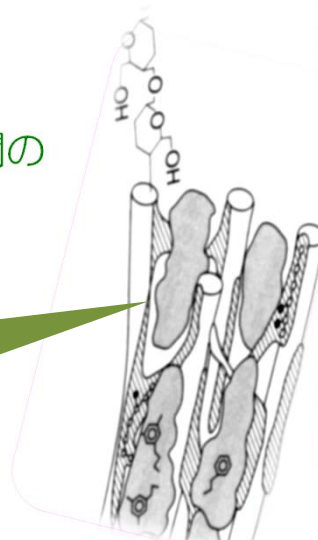
“99.9%に人間の知恵を0.1%足す”

## ●作り手は生物

- 植物資源は作り手が生き物です。  
生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こと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

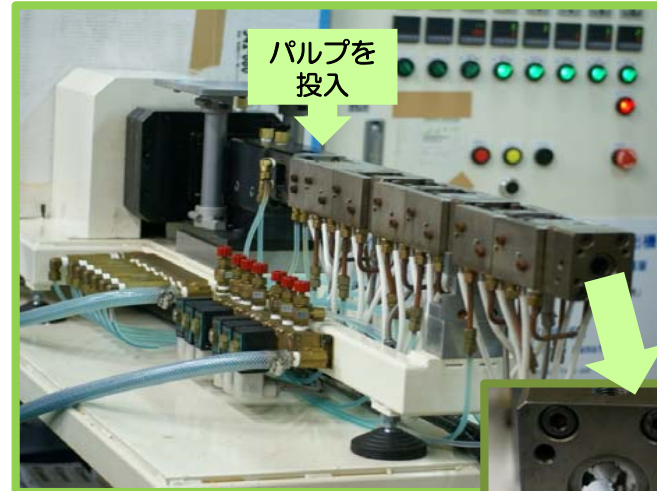
例: 木材、竹、稲わら、ポテトパルプ、  
コットン、バガス、ミカンの搾りかす、  
ブドウの皮、水草、海藻等

## 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
- 6) 高速ブレンダーによる製造 ほか

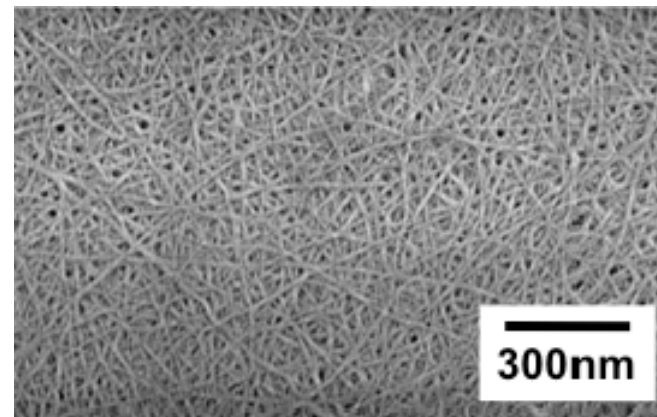
\*原料を投入し機械的に解繊（繊維を解きほぐす）します。



二軸混練機による原料（パルプ）  
の解繊



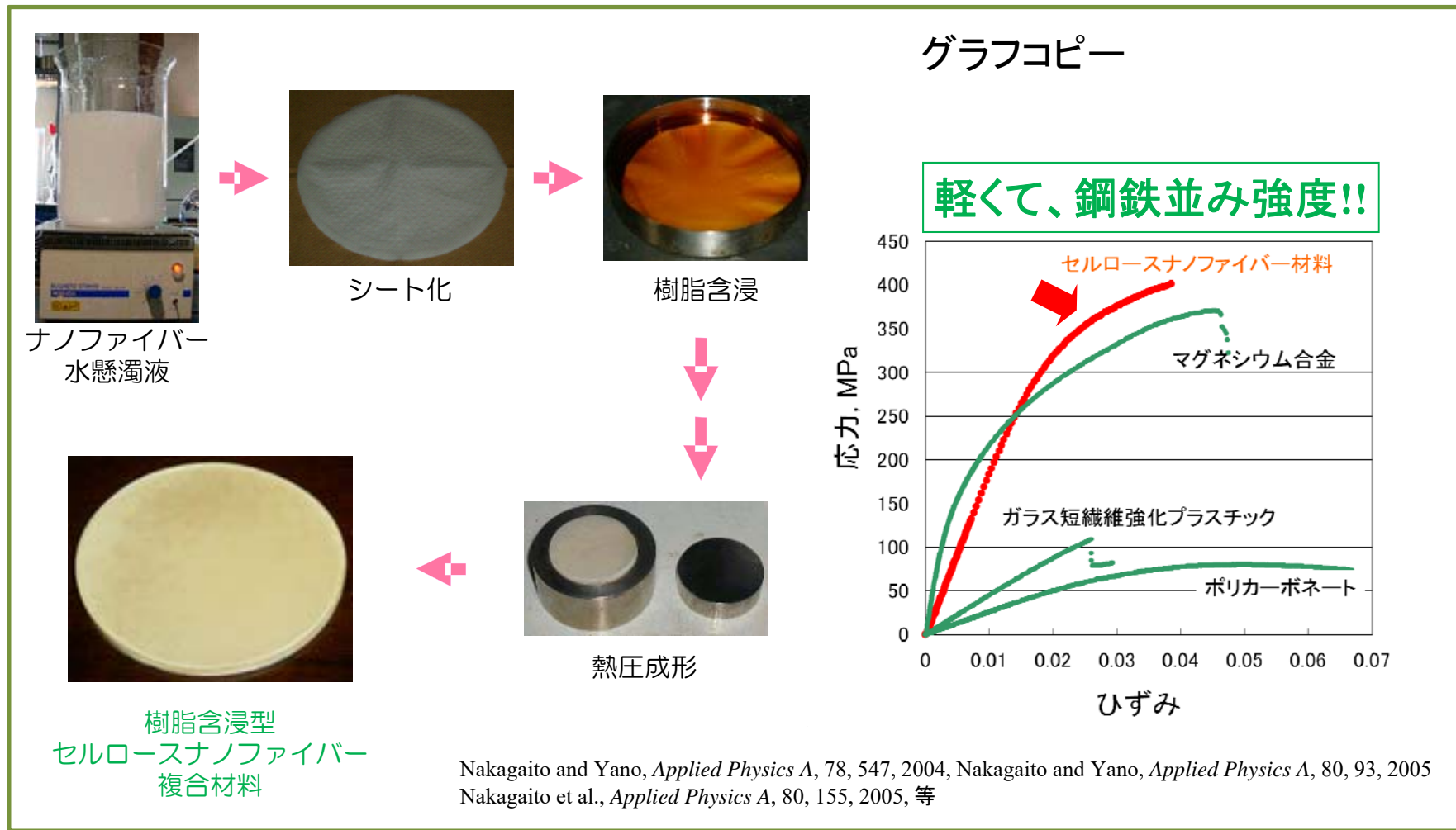
グラインダー



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 ーシート成形体ー



### 3. 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

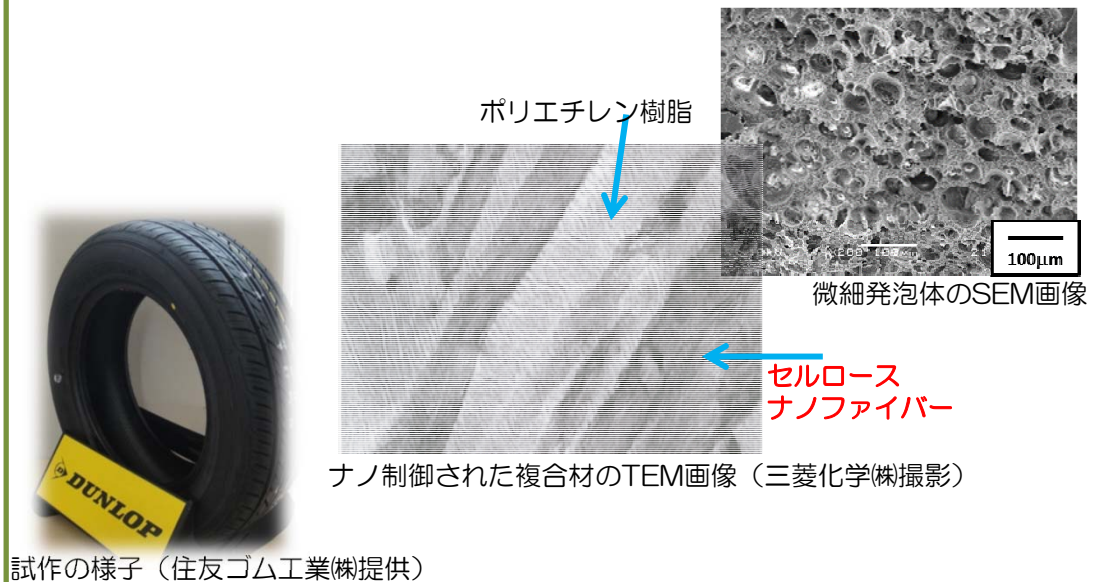
材料の**ナノ構造を精密制御**するためのセルロースナノファイ  
バーの化学修飾技術、樹脂との複合化技術を開発

##### 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

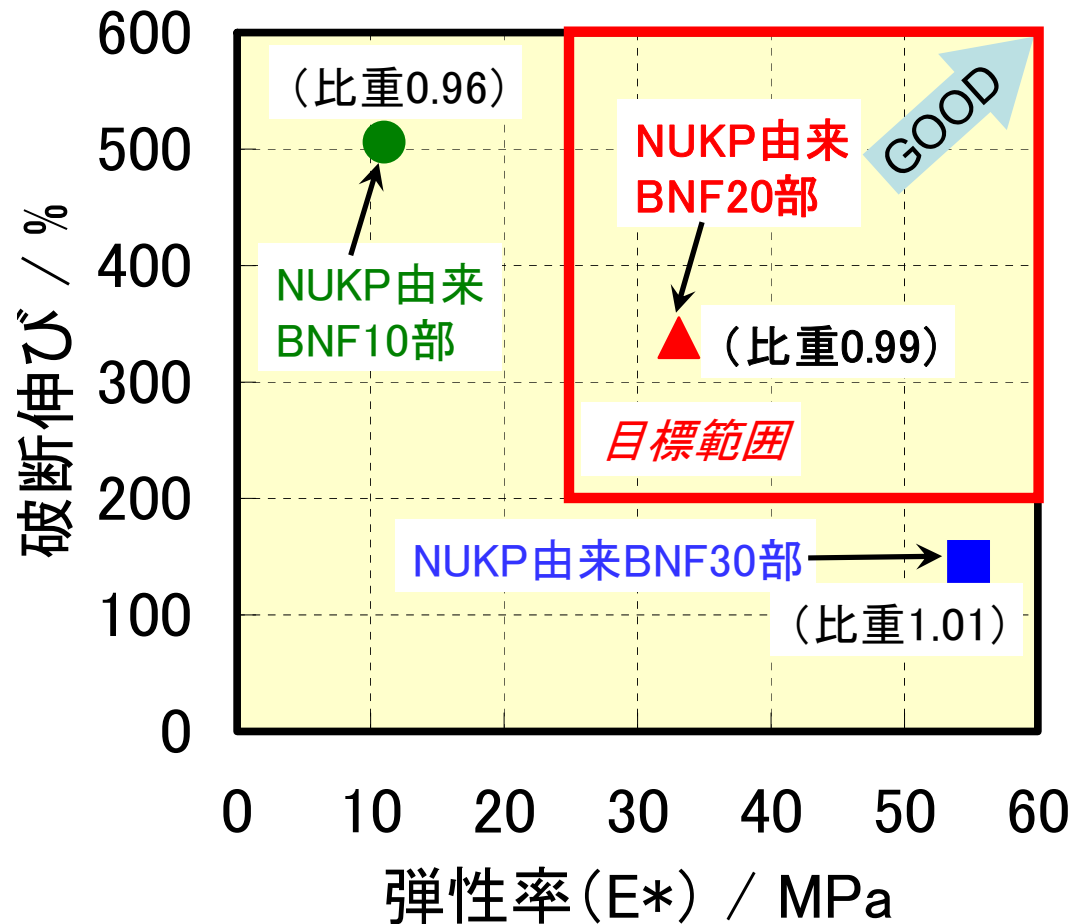
##### 3. もっと軽く

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





# セルロースナノファイバー強化ゴム



タイヤ試作

20wt%CNF添加天然ゴムで密度 $0.99\text{g/cm}^3$   
(現行のカーボンブラック50部添加品は $1.11\text{g/cm}^3$ )、340%  
の破断ひずみを保ちながら弾性率:33MPa (カーボンブ  
ラック品の4-5倍)を達成。

2018 Laboratory of Active Bio-based  
Materials, Kyoto University.

最近では  
5wt%CNF  
で達成

# 4.樹脂との複合化 —低熱膨張性透明材料—

## ●研究開発の歴史

- 2002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

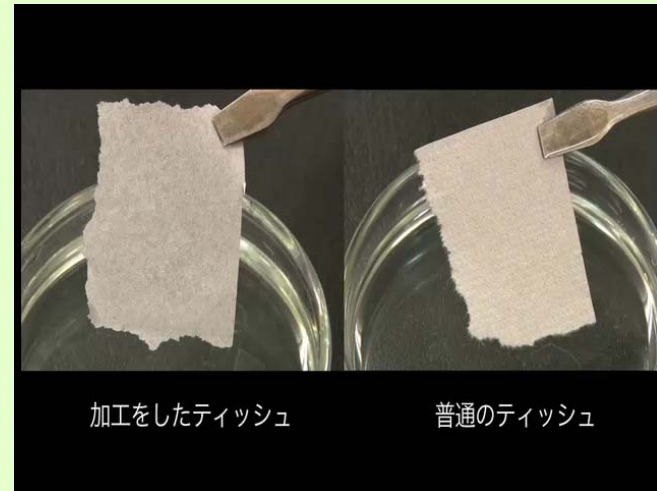
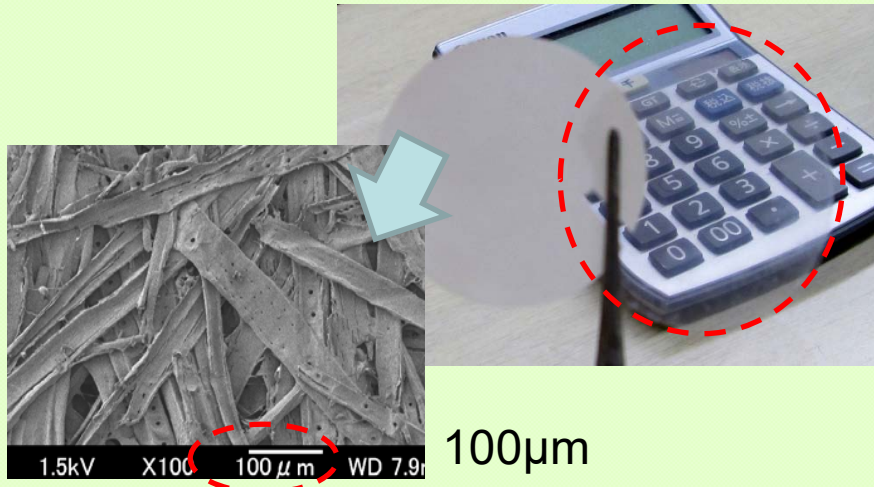
パルプ (セルロースナノ  
ファイバーの集合体) を使用



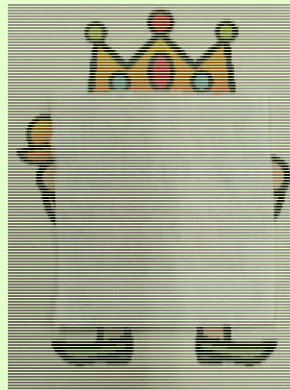
2011

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

# 透明な紙



# 透明な布（木綿）



2018 Laboratory of Active Bio-based Materials, Kyoto University.

Morita, Abe, Yano 2016

染色・繊維：日本の得意な技術

## CNF 染色と colored CNF 強化 PP/HDPE



染色CNF添加で着色した樹脂成形品・シート

京都市産技研 上坂、他 2011

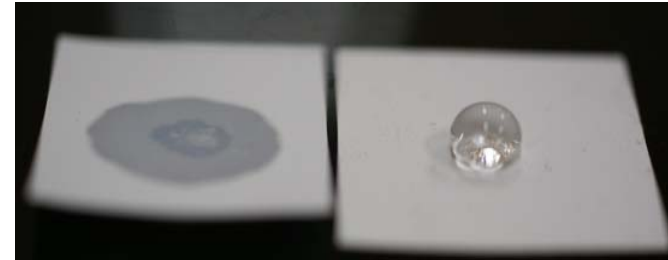
2018 Laboratory of Active Bio-based  
Materials, Kyoto University.

## 5. 樹脂との複合化 ーナノファイバーの表面修飾ー

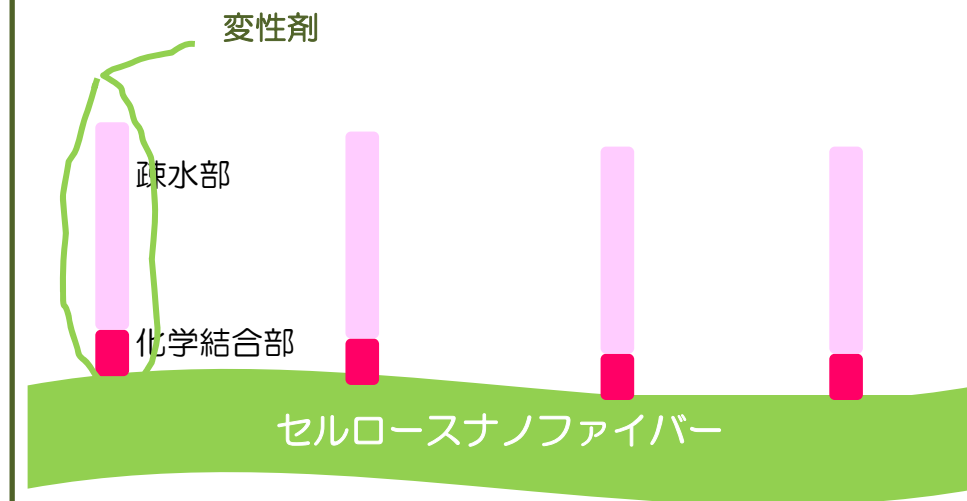
●セルロースナノファイバー表面の改質を行い疎水化することで樹脂との親和性を高められます。

- 化学結合部でセルロースナノファイバーと結合。
- 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。
- その後、樹脂と混ぜ込み複合材を作製

水30mgを滴下10秒後の様子



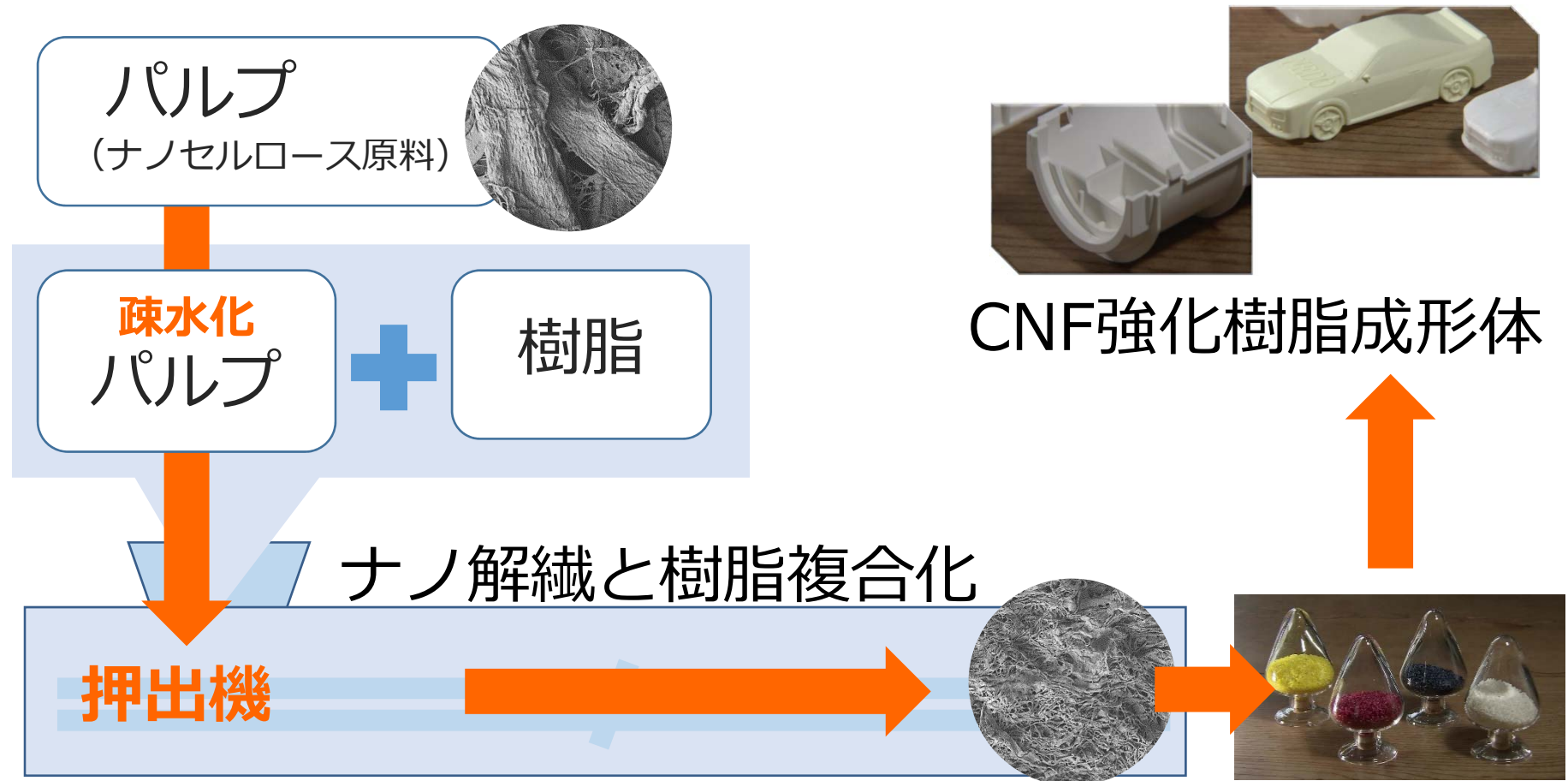
セルロースナノファイバーのシート（無処理）      疎水変性後のシート



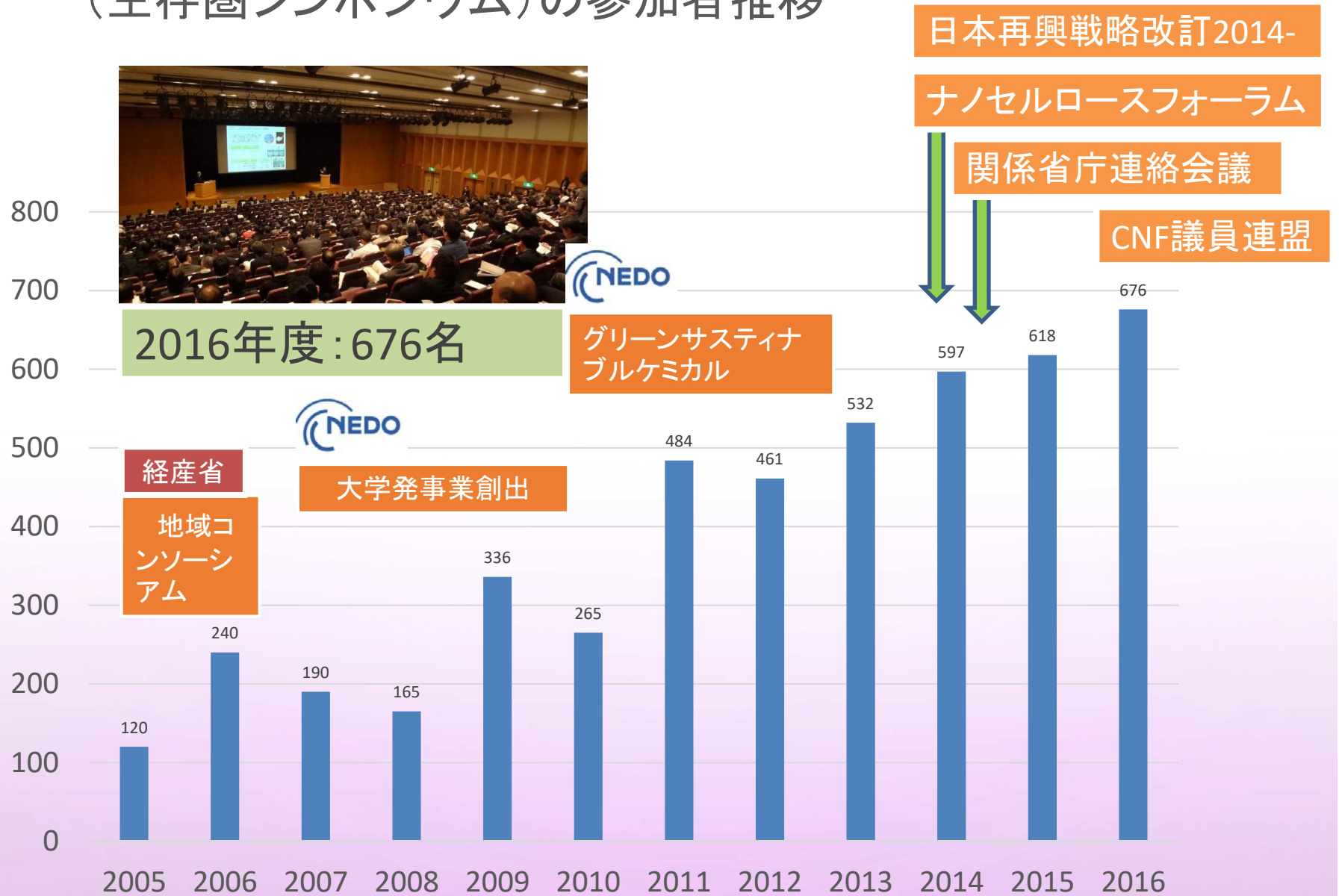
# 『パルプ直接混練法』“京都プロセス”

繊維のナノ化と高融点樹脂への均一分散を同時に達成。

➡ 製造コストの大幅削減！



# 主催するセルロースナノファイバーシンポジウム (生存圏シンポジウム)の参加者推移



# CNF材料一貫製造テストプラントの設置 2016

1960 --- 2001 --- 2003 --- 2005 --- 2012 --- NOW



2018 Laboratory of Active Bio-based  
Materials, Kyoto University.





# “京都プロセス”品の展開

機械・プラント  
メーカー

## 変性パルプの製造・販売

ポリオレフィン  
:PP/PE  
メーカー

ポリウレタン・  
イソシアネート  
メーカー

塩化ビニ  
ルメーカー

ナイロン  
メーカー

ABS  
メーカー

不飽和ポリ  
エステル・  
フェノール樹脂  
メーカー

POM  
メーカー

ゴム  
メーカー

### 親水系＋疎水系

#### 紙

高強度紙・  
透明フィルム

化粧品添加剤  
塗料添加剤・  
接着剤添加剤  
メディカル

### 疎水系

自動車材料  
メーカー

軽量で強いボディ  
材料。燃費向上



家電品  
メーカー

耐衝撃に優れリ  
サイクル容易な  
軽量筐体材料



建材メーカー

高強度でリサ  
イクル可能な  
軽量建築材料



包装・容器  
メーカー

ガスバリア性、耐衝  
撃性に優れ、環境に  
優しい軽量容器



2030年に国内構造用プラスチック(生産量:800万トン)の20%をCNF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CO<sub>2</sub>削減

2018 Laboratory of Active Bio-based  
Materials, Kyoto University.

# 2017年度～ プロジェクト



原料検討

H25- リグノCNF NEDO 非可食性植物資源

京大生存研、王子HD、日本製紙、星光PMC、京都市産技研

テストプラント建設:京都プロセス

高耐熱化 (PA級)、成形性向上、国際競争力のあるプロセス開発



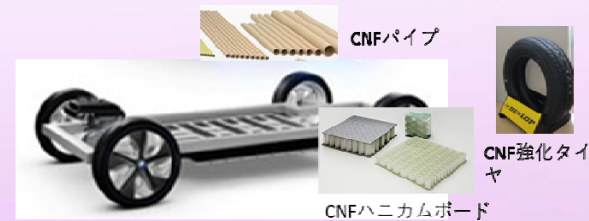
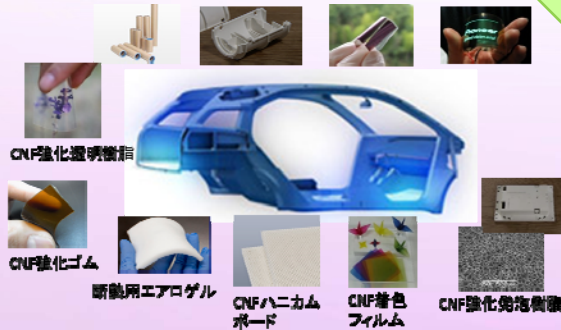
H25 経産省イノベ拠点

星光PMC (再委託:京大生存研)

テストプラント建設

安全性評価

環境省NCV



2018 Laboratory of Active Bio-based  
Materials, Kyoto University.

# 21世紀型の発展に向けて

