

Nanocellulose Symposium 2018 / 第 365 回 生存圏シンポジウム

CNF 材料を俯瞰する

—原料検討から自動車まで—

KYOTO, JAPAN February 27, 2018

京都テルサ テルサホール

主催：京大生存圏研究所、ナノセルロースフォーラム

Nanocellulose Symposium 2018 / 第 365 回 生存圏シンポジウム

CNF 材料を俯瞰する

－原料検討から自動車まで－

KYOTO, JAPAN February 27, 2018

主催：京都大学 生存圏研究所、ナノセルロースフォーラム

Nanocellulose Symposium 2018 第 365 回 生存圏シンポジウム

「CNF 材料を俯瞰する ―原料検討から自動車まで―」

大型産業資材としてのセルロースナノファイバーの利活用には異分野との連携、マッチングが不可欠です。今回のシンポジウムでは、「CNF 材料を俯瞰する - 原料検討から自動車まで -」をテーマに、CNF 材料の川上から川下まで、すなわち、NEDO リグノ CNF プロジェクトとして進めている① CNF 材料における原料適性の検討、② CNF 強化樹脂材料の開発、③ CNF 材料の安全性評価法の開発と環境省ナノセルロースビークル (NCV) プロジェクトとして昨年度より始まった自動車部材への CNF 材料利用評価について最新の状況をご紹介します。また、「部素材産業 - CNF 研究会」の成果発表を行うとともに、約 40 機関のブース出展及びポスター会場を別室に設け、充実した展示に努めます。多くの皆様のご来聴をお待ちしています。

■日 時：2018 年 2 月 27 日 (火) 12:20～18:10 (受付 11:30 から)

■会 場：京都テルサ テルサホール

ブース出展及びポスター展示

・東館 2 階セミナー室 11:00-12:05、15:00-16:00

・西館 2 階テルサホールロビー 11:30-12:05、15:00-16:00

*シンポジウムの進行上、ブース出展はシンポジウム開始の 15 分前に終了します。

プログラム

12:20-12:30 開会挨拶

12:30-15:00 NEDO 非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発事業 成果発表

1) 木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価

プロジェクトの概要と進捗

(国研) 森林研究・整備機構 森林総合研究所 林 徳子氏 1

セルロースナノファイバーを用いたゲルインクボールペンの開発と今後の展開について

三菱鉛筆 (株) 宮崎祐一氏 9

2) 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

プロジェクトの概要と進捗

(大) 京大大学生存圏研究所 矢野浩之氏 19

京都プロセスにおける原料適性評価への取り組み

王子ホールディングス (株) 岩崎裕次氏 27

CNF 強化熱可塑性樹脂の製造と特性

(地独) 京都市産業技術研究所 仙波健氏 33

CNF 強化熱可塑性樹脂材料の加工性と発泡成形

(地独) 京都市産業技術研究所 伊藤彰浩氏 47

CNF 強化樹脂の実証設備稼働状況

日本製紙 (株) 佐々木健一郎氏 53

3) セルロースナノファイバー安全性評価手法の開発

プロジェクトの概要と進捗

(国研) 産業総合技術研究所 梶原秀夫氏 59

検出分析と暴露評価

(国研) 産業総合技術研究所 小倉 勇氏 67

15:00-16:00 休憩 (ブース出展及びポスター展示)

16:00-16:50 環境省 NCV プロジェクトの取り組み

プロジェクトの概要と進捗

(大) 京大大学生存圏研究所 小尾直紀氏 75

セルロースナノファイバーを主成分とした板材料等の開発

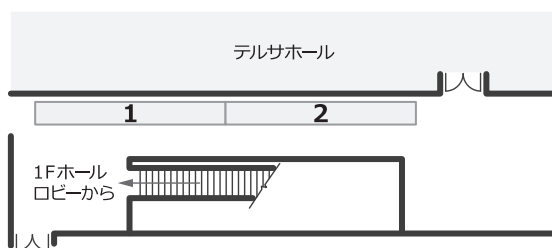
利昌工業（株）奥村浩史氏	83
植物繊維及びナノセルロースの自動車内装部品への適用	
トヨタ紡織（株）羽柴正典氏	89
16:50-18:00 部素材産業－CNF研究会 ～経済産業省地域中核企業創出・支援事業～	
1) 部素材産業を核としたCNF実用化支援事業の活動について	
（地独）京都市産業技術研究所 北川和男氏	99
2) 公設試勉強会の成果	
地域イノベーション戦略支援プログラムとCNFのソフトマターとしての応用と評価法	
富山県工業技術センター 岩坪 聡氏	105
化学修飾CNFを用いたプラスチック複合材料の開発	
滋賀県工業技術総合センター 大山雅寿氏	109
3) 支援企業の事業展開	
CNF／PP射出成形品の商品展開について	
（株）吉川国工業所 鈴木俊雄氏	115
各種媒体中におけるCNF分散材の製造	
（株）服部商店 中山芳和氏	123
18:00 閉会挨拶	
18:15 閉場	

主 催：京都大学生存圏研究所、ナノセルロースフォーラム

共 催：近畿経済産業局及び地方独立行政法人京都市産業技術研究所（部素材産業 -CNF 研究会）

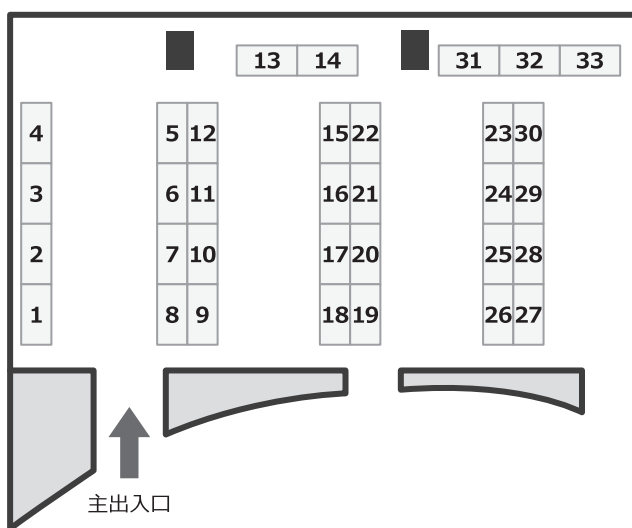
後 援：紙パルプ技術協会、セルロース学会、日本木材学会、京都大学産官学連携本部

展示会場 ① テルサホールロビー(西館2F)



- 1 国立研究開発法人 新エネルギー・産業技術総合開発機構 (NEDO)
非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発事業
- 2 環境省平成29年度セルロースナノファイバー活用製品の性能評価事業委託業務
(社会実装に向けたCNF材料の導入実証・評価・検証～自動車分野～)

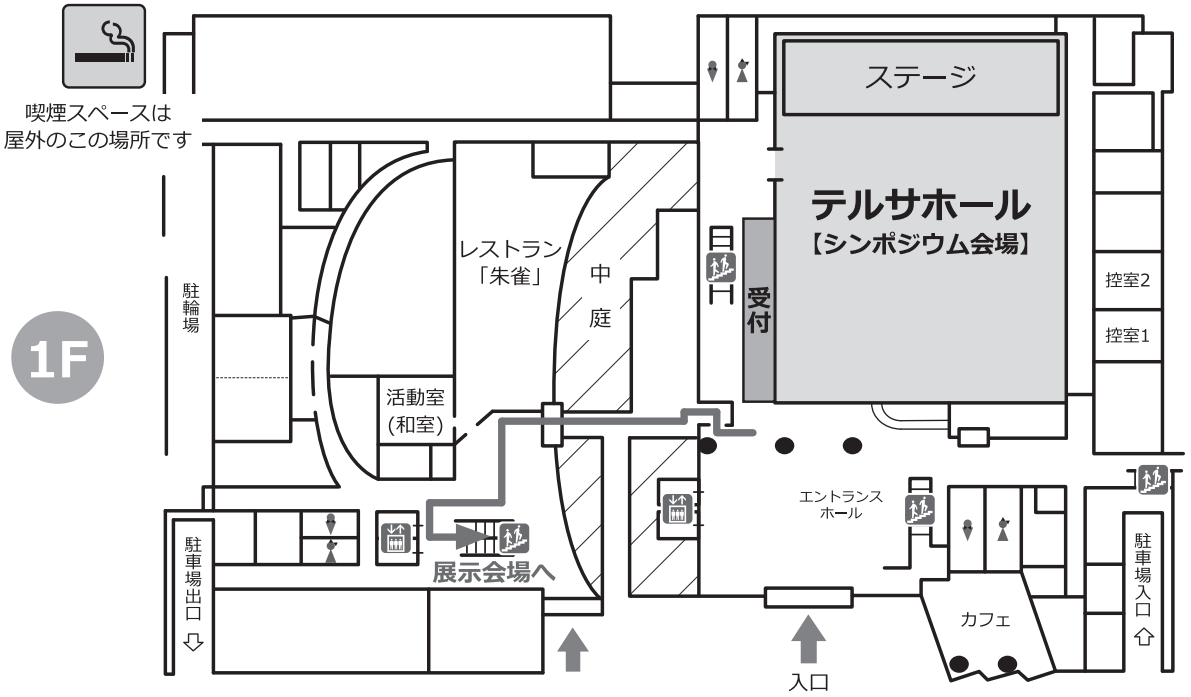
展示会場 ② セミナー室(東館2F)



- | | | |
|-----------------------|------------------|--------------------------|
| 1 星光PMC(株) | 12 スターライト工業(株) | 23 岐阜県産業技術センター |
| 2 大王製紙(株) | 13 マクセル(株) | 24 (国研)森林研究・整備機構 森林総合研究所 |
| 3 旭化成(株) | 14 利昌工業(株) | 25 (国研)産業技術総合研究所 |
| 4 第一工業製薬(株) | 15 神栄化工(株) | 26 (株)島津製作所 |
| 5 モリマシナリー(株) | 16 (株)吉川国工業所 | 27 富山県工業技術センター |
| 6 中越パルプ工業(株) | 17 (株)マリンナノファイバー | 28 滋賀県工業技術総合センター |
| 7 (株)スギノマシン | 18 草野作工(株) | 29 ふじのくにCNFフォーラム |
| 8 日本製紙(株) | 19 (株)日本製鋼所 | 30 四国CNFプラットフォーム |
| 9 大村塗料(株)/シャープ化学工業(株) | 20 増幸産業(株) | 31 兵庫県立工業技術センター |
| 10 (株)KRI | 21 相川鉄工(株) | 32 (地独)京都市産業技術研究所 |
| 11 (株)服部商店 | 22 三和化工(株) | 33 部素材産業—CNF研究会 |

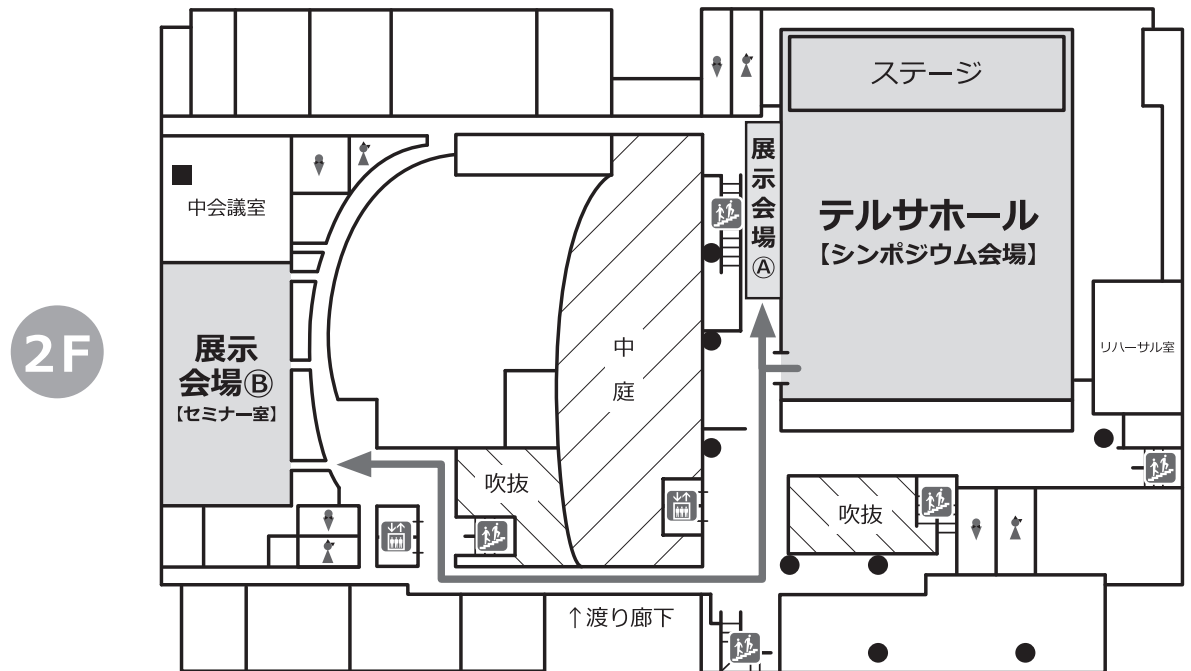
東館

西館



東館

西館



木質系バイオマスの効果的利用に向けた
特性評価プロジェクトの概要と進捗

(国研) 森林研究・整備機構 森林総合研究所

林 徳子氏



NEDOプロジェクト「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発」
「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」

「木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」

国立研究開発法人森林研究・整備機構 林 徳子

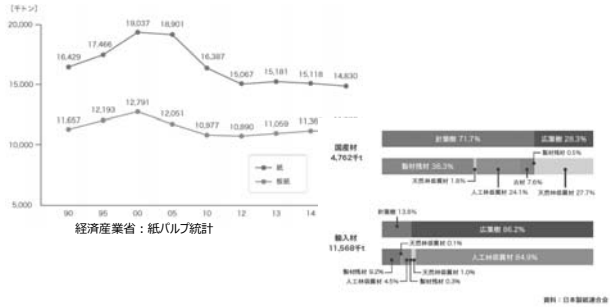
共同提案：国立研究開発法人森林研究・整備機構
国立研究開発法人産業総合研究所
国立大学法人東京大学
国立大学法人京都大学
国立大学法人京都工芸繊維大学
国立大学法人大阪大学
国立大学法人東京工業大学
株式会社スギマシン
第一工業製薬株式会社
三菱鉛筆株式会社

- ☆ 本事業の背景
- ☆ 研究開発の内容
- ☆ 研究体制
- ☆ 何が得られるのか

本研究開発の背景 (1)

1. 製紙業界の現状

緩やかな成長を遂げてきた紙・板紙の内需は、2000年にピークを迎えたあと一進一退の状態が続いていたが、リーマン・ショック後の2009年に大きく数量を落とし、それ以降も、停滞・減少の傾向を示している。今後はバイオリファイナリーを目指す方向であり、バイオリファイナリーはパルプ工程と類似。



2. 国内森林蓄積量の増加

我が国では、戦後造林した人工林が成熟期を迎え、国内の森林資源量は増加の一途にあることがよく知られている。樹種別の蓄積量を見ると、スギ、ヒノキ等針葉樹がほとんどを占める。

国産針葉樹は、主として針葉樹合板として利用されており、針葉樹合板製造の際に産出する剥き芯は特に画期的な利用はなされていない。

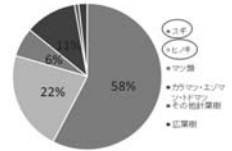
伐採の際に樹冠材や根元材も材木として利用できないため放置されている。このように国産針葉樹において、まだまだ未利用の素材が多く存在する。

これら未利用材をCNF化し、中山間地域を新たな産業の場としたい。

<森林の有する多面的機能の発揮に関する目標>

	H22年(現況)	目標とする森林の状態			指向状態(参考)
		H27年	H32年	H42年	
森林面積(万ha)	1,030	1,030	1,020	1,000	660
育成単層林	100	120	140	200	680
天然生林	1,380	1,360	1,350	1,310	1,170
合計	2,510	2,510	2,510	2,510	2,510
総蓄積(百万m ³)	4,690	4,930	5,200	5,380	5,450
ha当たり蓄積(m ³ /ha)	187	196	207	214	217
総成長量(百万m ³ /年)	74	68	61	55	54
ha当たり成長量(m ³ /ha年)	2.9	2.7	2.4	2.2	2.1

H23年4月



3

本研究開発の背景 (2)

ナノセルロースの種々の製造法

方法	略語
物理的な方法	
高圧ホモジナイザー、グラインダー、2軸混練機、水中対抗衝突	CNF (セルロースナノファイバー)
化学的方法	
TEMPO触媒酸化	TOCN(TEMPO酸化CNF)
部分的なカルボキシル基化前処理	CNF
カチオン性高分子添加前処理	CNF
界面活性剤添加前処理	CNF
セルラーゼ前処理	CNF
濃硫酸加水分解	CNC(セルロースナノクリスタル)

CNF利用が期待される応用分野

量が期待される	あまり量は期待されない	新規な応用分野が期待
セメント	壁紙	センサー(医療、環境、工業用)
車の外装材(車体)	断熱材、遮音材	建築用強化繊維
車の内装材	航空機の機体	水処理フィルター
パッケージの塗工剤	航空機の内装材	空気清浄フィルター
紙の塗工	石油・ガス工業用エアロゲル	粘度調整剤
紙の充填剤(フィラー)	建築用塗料	浄化・精製
包装用の充填剤	特殊塗料	化粧品
代替・プラスチック包材	OEM用塗料	医療用賦形剤
プラスチックフィルム代替		有機LED
衛生用品と吸収体		柔軟な電子材料
衣料用繊維		光電値
		リサイクル可能な電子材料
		3Dプリント
		photonic film

ナノセルロースは

1. 軽くて強い
2. 超極細の繊維 (繊維幅約3-20nm; 起源あるいは製造法により異なる)
3. 比表面積が大きい
4. 熱による寸法変化が小さい
5. ガスバリア性が高い
6. チキソトロピー性
7. 低環境負荷

従来の素材に無い特性が魅力である用途により求められる性質が異なる。

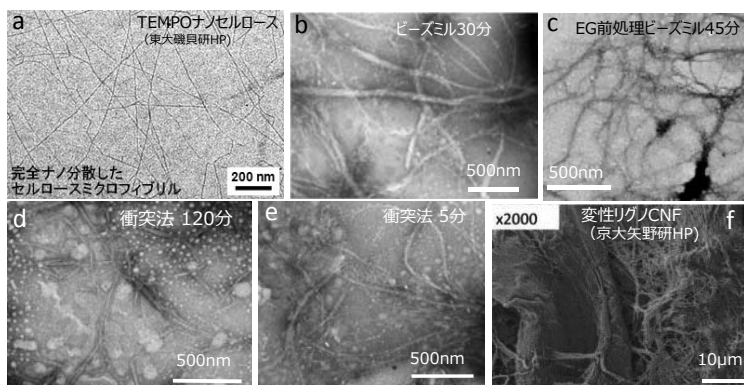
化学処理と物理処理で生成するCNFの相違

化学処理

- ミクロフィブリル1本ずつまでほぐれている。
- 表面にカルボキシ基やリン酸基などのイオンかい離を生じる官能基の導入により、表面の静電反発力を高めて分散
- 微細化時のエネルギーは大幅削減
- 透明性、増粘性に優れる

物理処理

- CNFの幅、長さの分布が広い。
- 微細化時のエネルギーが大きい。
- 漂白後もヘミセルロースを含む。漂白しないパルプからも作製可。
- 表面電荷など反発するものがないので、凝集しやすい。
- 耐熱性、強度特性に優れる。



技術的課題

CNFの明確な応用例が出てこないわけは？

- 製造コストが高い
 - ✓ 2016年現在CNFは数千円/kg程度と炭素繊維の約3000円/kgよりも高い。製造プロセスの改良と量産効果により、2020年には1000円/kg、2030年には500円/kgと見込まれ、京都プロセスはナノ化工程とCNF分散工程を一工程に集約したので大幅なコストダウン（500-800円/kg）
⇒コスト面での解決策進行中
- 品質管理が難しい（腐りやすい、凝集しやすい）
 - ✓ 水懸濁液での品質管理は加熱密閉処理、防腐剤等が可能だが、CNFの再凝集が避けられない。乾燥によりCNFは凝集。制御が難しく、品質管理はいかにするか ⇒未解決
- 水懸濁液状態で得られる場合が多いので、疎水性樹脂等との複合化が難しい
 - ✓ 変性リグノCNFや表面処理CNFなどが開発されている。⇒技術開発進行中
- シート材料での成功例があるが、フィラーとしては期待されるネットワーク構造ができていないか？
 - ✓ ナノコンポジットの強度などからCNFの効果が認められているが、フィラーとしての分散制御、界面制御については不明な点多い ⇒未解決
- 耐熱性（220-230℃）が低い。
 - ✓ 耐熱性は、高置換のアセチル化により、350℃程度まで熱分解温度が向上 ⇒耐熱性改良進行中
- TEMPO酸化CNF以外の方法でのゲル基材や添加剤としての利用がない
 - ✓ CNF化の方法の違いにより生成するCNFのゲル基材や添加剤としての利用は取り掛かっていない
⇒サンプルが出ないので未解決

解決手段

日本の現状

- ◆ 製紙会社を中心に急速にCNFの大量生産が進む
- ◆ CNF利用分野は徐々に拡大

様々な分野でCNF利用が期待される中、コストを下げることはもちろん、CNF利用技術の開発促進は必須

コストが安くなれば
全て解決？

CNFの使い方が
難しい？

CNFの原料の性質を明らかにしてCNF特性を把握

生物素材の持つ不均一性の制御のためには

- CNFの原材料の物性まで遡る必要有（パルプ産業に倣う）。
- CNFは他材料と混合して使用するため、分散性、分散度合の明確化
- 様々な分野での用途適性評価を行い、適材適所の利用法確立

7

研究開発の内容

CNF原料から製造過程で明らかにすべきこと

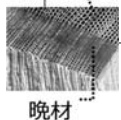


木質バイオマス特性

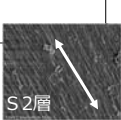
- ・ 樹種
- ・ 材質特性
- ・ 物理的性質
- ・ 化学組成

早材

晩材

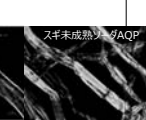


S2層



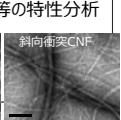
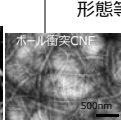
パルプ特性

- ・ 蒸解法
- ・ 漂白法
- ・ 解繊度合
- ・ 化学組成
- ・ ...



CNF特性

- ・ 斜向衝突
- ・ ボール衝突
- ・ グライNDER
- ・ 酵素・湿式
- ・ TEMPO触媒酸化
- ・ 分散状態、表面、形態等の特性分析



CNF用途適性評価

- ・ 増粘剤
- ・ インク
- ・ 塗料
- ・ 接着剤
- ・ プラスチック補強
- ・ ...



原料評価手法の開発

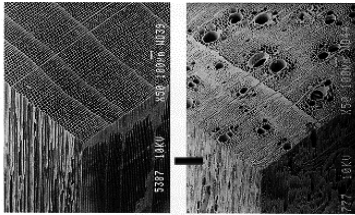
- 合目的な原料・製造過程の選択が可能になる。
- 製品の品質管理が可能になる。

アドバイザーの意見も踏まえて必要特性を抽出

8

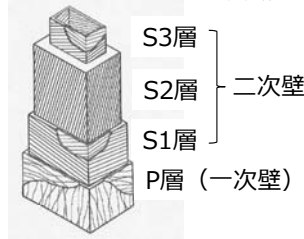
木質バイオマスの特徴

① 樹種/針葉樹・広葉樹



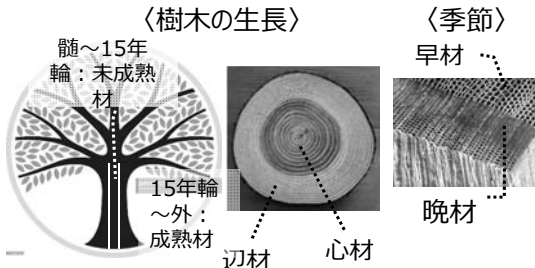
針葉樹と広葉樹で構成する細胞の種類が異なる。各々仮道管、木繊維がCNF原料となる。

③ セルロースマイクロフィブリルの堆積



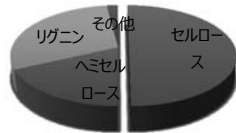
細胞壁の一次壁、二次壁においてマイクロフィブリルの堆積方向が変化。特に厚いのはS2層。パルプ化でP層は消失。

② 成熟材・未成熟材/辺材・心材/早材・晩材

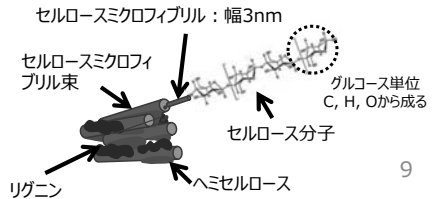


部位による違いで、細胞の大きさ、細胞壁厚、密度等が異なる

④ 木材の化学組成



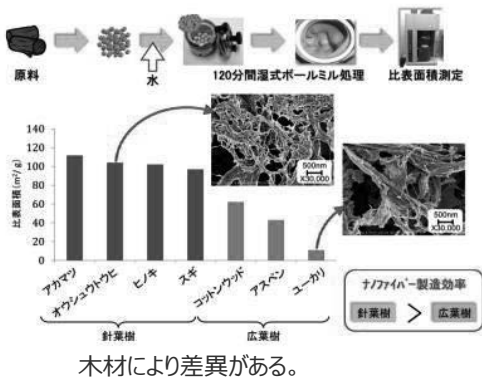
セルロースはリグニンに充填されている。また、針葉樹と広葉樹でヘミセルロース、リグニンの種類が異なる。



9

木質バイオマスの特徴がCNF化に影響する既存の情報

○ 種々の木材を湿式ボールミル処理した時の比表面積 (産総研 遠藤グループ)



木材により差異がある。

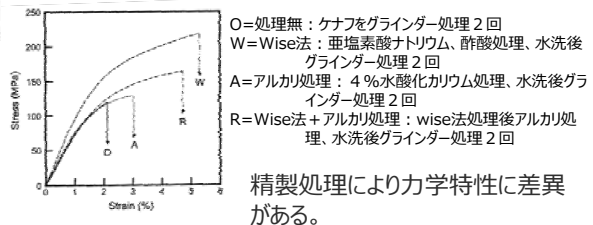
○ ウォータージェット技術で加工した、直径約20nm、長さ数 μ mのCNF「BiNFi-s」を販売中 (スギノマシン株式会社)

	型式	繊維長*	粘度 [†] (mPa·s)	比表面積 (m ² /g) [‡]	引張り強度 (MPa) ^{††}	分散・乳化する 安定性	保水性	増粘性	透明性	補強性
セルロース	① IMa-10002	長い	7,500	120	200	***	***	***	***	***
	② BMa-10002	↑	7,000	120	200	***	*	***	***	***
	③ WMa-10002		3,000	120	150	*	*	*	*	*
	④ AMa-10002		2,500	150	100	*	***	***	***	*
	⑤ FMa-10002	短い	700	150	80	*	***	***	*	*
CMC	⑥ TMa-10002	-	3,000	100	-	*	***	***	***	*
	⑦ SFo-20002	-	3,000	200	-	*	*	***	***	*
キトサン	⑧ EFO-08002	-	800	80	140	*	*	*	*	*

繊維長の相違により用途に差異がある？

○ 様々な精製工程で作製した草本系由来のCNFの力学特性の相違(延田紘治, 西野孝ら)

Characterization of cellulose nanofiber sheets from different refining processes Cellulose 23 (1) 403-414 (2016)



D=処理無: ケナフをグラインダー処理 2回
W=Wise法: 亜塩素酸ナトリウム、酢酸処理、水洗後グラインダー処理 2回
A=アルカリ処理: 4%水酸化カリウム処理、水洗後グラインダー処理 2回
R=Wise法+アルカリ処理: wise法処理後アルカリ処理、水洗後グラインダー処理 2回

精製処理により力学特性に差異がある。

Fig. 3 Stress (σ)-strain (ϵ) curves of CNF sheets with D, W, A and R treatments

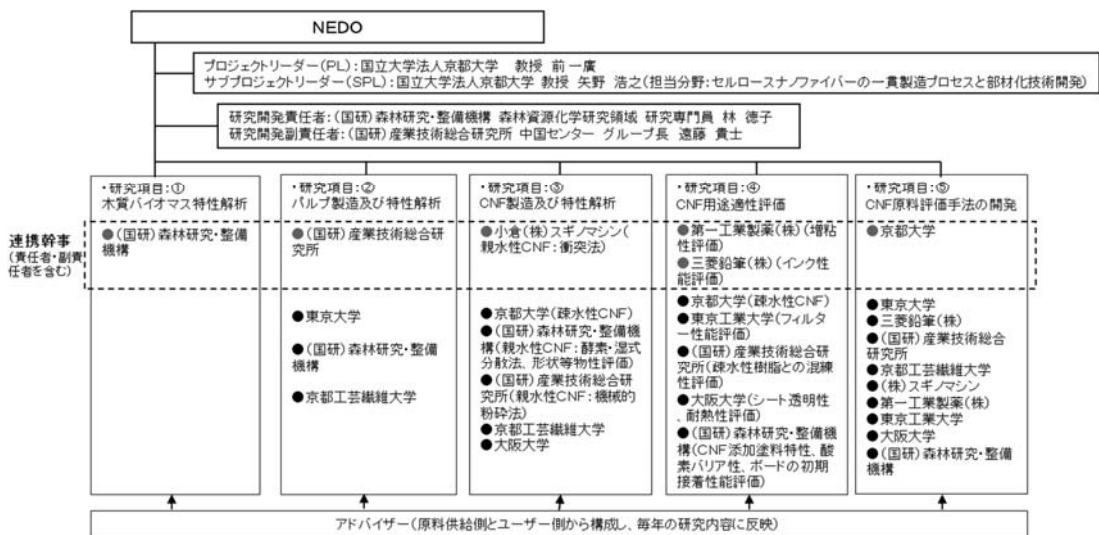
10

本研究開発の目標

1. 既に進められている②（１）- 1「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の開発」の研究を加速することをメインの目標とする
2. 本研究開発では、いわゆるCNF全般の利用促進を図るため、CNFの原料である木質バイオマスの性質を明らかにし、上記試料をパルプ化、CNF化してそれぞれの特性を明らかにしとともに、生産したCNFの技術開発につなげるため、用途開発関連データを採取し、これらすべてを樹種ごとにデータベース化する。
3. このデータベースを基に、CNFの供給側も利用側も用途に応じたCNFの技術開発を行い、より効率的かつ高機能製品の開発に資するよう情報提供を行う。

11

研究体制



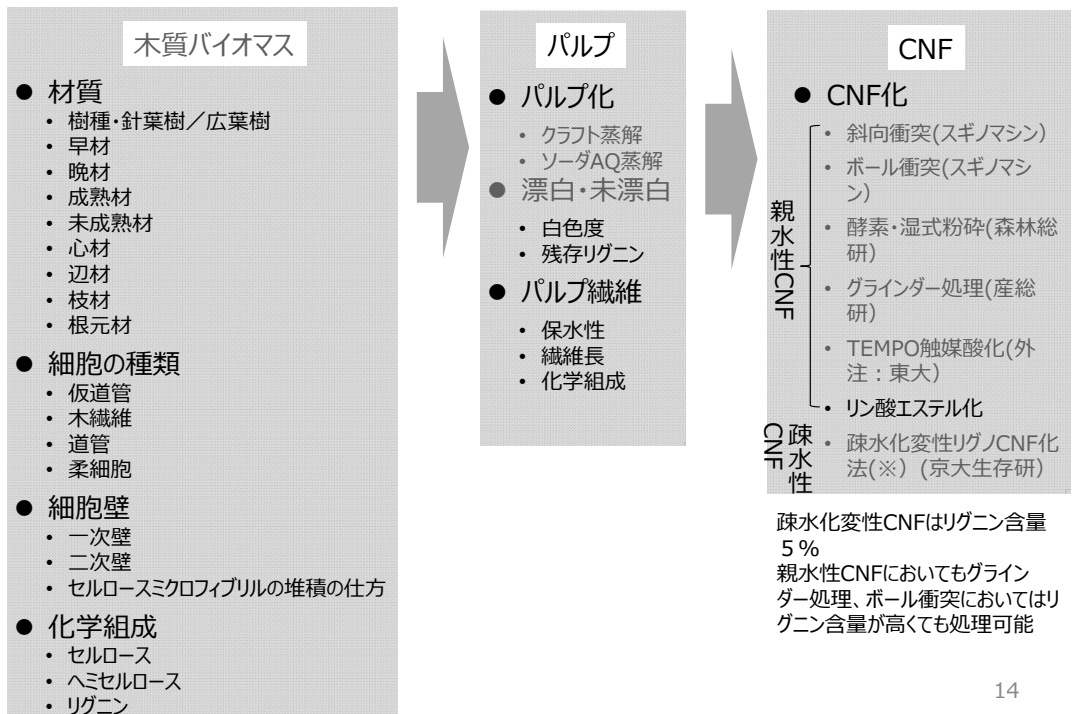
12

研究開発の各年度タイムスケジュール

事業項目	29年度				30年度				31年度			
	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期	第1 四半期	第2 四半期	第3 四半期	第4 四半期
①木質バイオマス特性解析												
②特性を明らかにした木質バイオマスからのパルプ製造			←→	←→	←→	←→	←→	←→				
③特性を明らかにした木質バイオマスから製造するパルプの特性解析			←→		←→		←→		←→			
④各パルプからのCNF製造及び特性解析			←→		←→		←→		←→			
⑤製造された各CNFの用途適性評価			←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→	←→
⑥CNF原料評価手法の開発				←→		←→		←→		←→		
⑦各CNFのLCA評価および経済性評価、エネルギー収支評価												
⑧推進委員会等の会議の開催		○	○	○		○	○	○		○	○	○

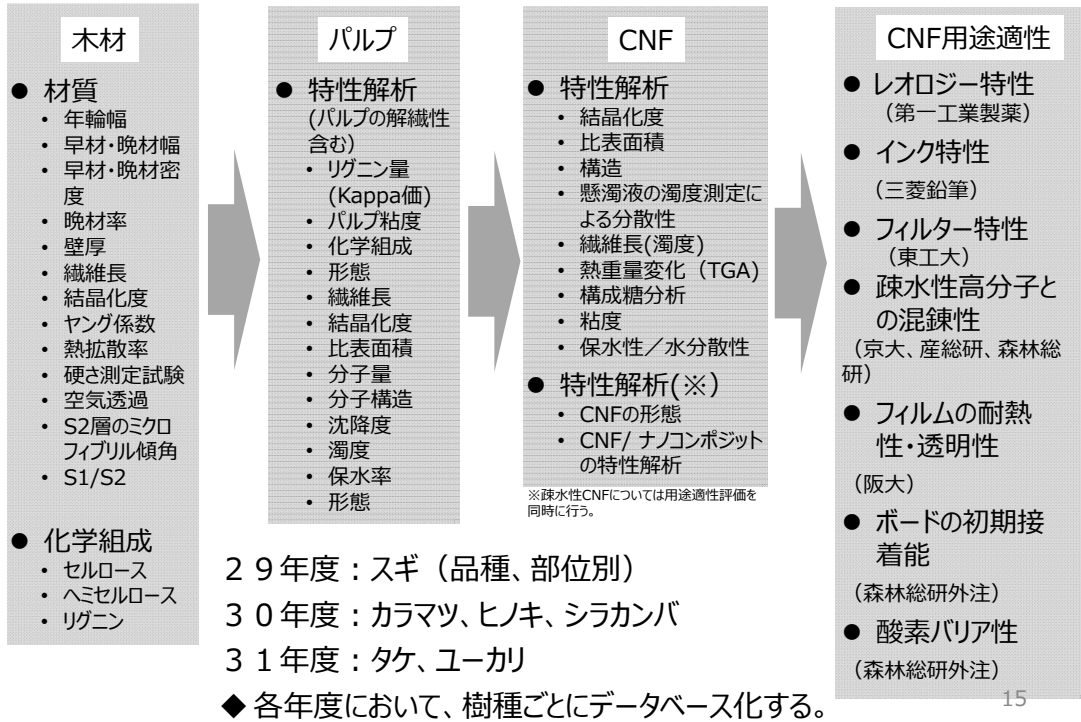
13

木質バイオマス、パルプ、CNFの特性

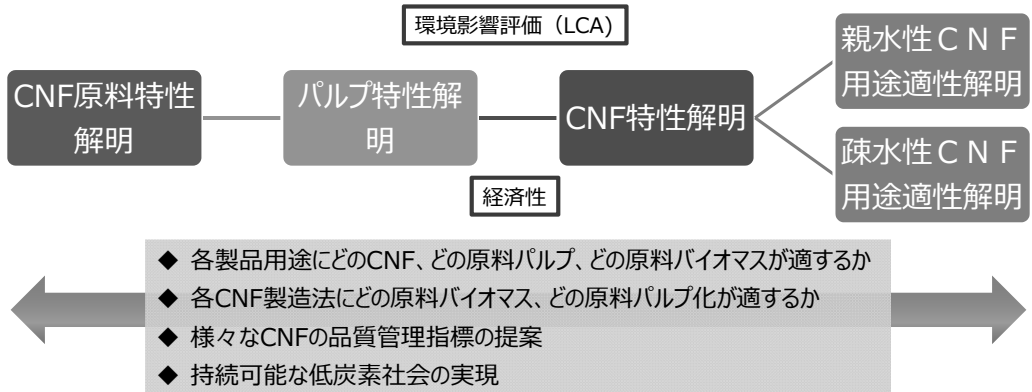


14

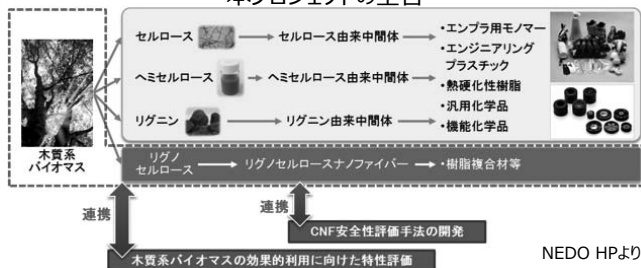
CNF原料からCNF応用製品までの特性分析



木質バイオマス・パルプ・CNF・利用のデータベース化が 目指すもの



本プロジェクトの全容



セルロースナノファイバーを用いた
ゲルインクボールペンの開発と
今後の展開について

三菱鉛筆（株）

宮崎 祐一氏

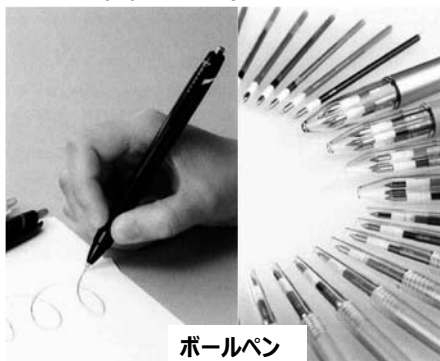
セルロースナノファイバーを用いた ゲルインクボールペンの開発と 今後の展開について

三菱鉛筆株式会社
竹内容治 ○宮崎 祐一 中田有亮

uni MITSUBISHI PENCIL R&D

1

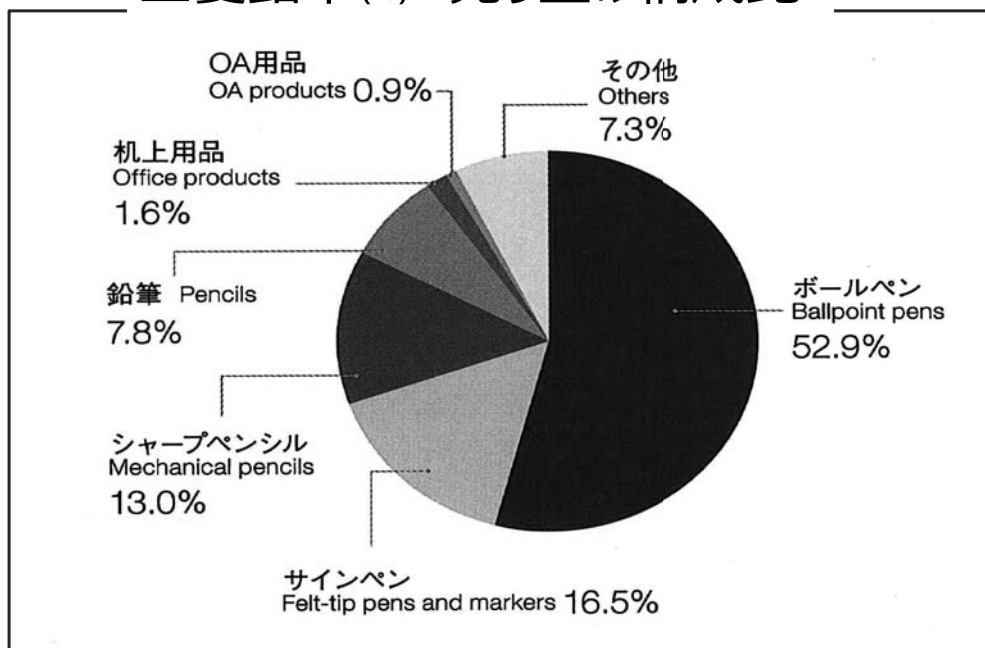
三菱鉛筆(株) 事業



uni MITSUBISHI PENCIL R&D

2

三菱鉛筆(株) 売り上げ構成比



ボールペンの種類



油性



水性



ゲル



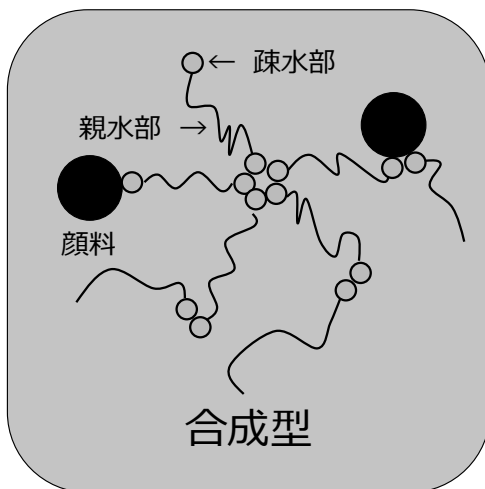
各ボールペンインクの粘度

	油性 ボールペン インク	水性 ボールペン インク	水性 ゲルボール ペンインク
筆記 していない とき	10,000	4	1000
筆記 している とき	10,000	4	50

粘度の単位：mPa・s

擬塑性あり

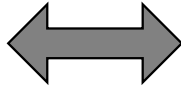
粘度調整剤について



※ 鉱物系の粘度調整剤にはカードハウス構造で増粘させるタイプもある。

いずれも静止状態では立体的な網目構造を形成し、高い粘度を発現。
剪断応力により構造が崩れ、粘度が低下する性質を持つ。

ゲルインクボールペンの特徴



筆記後の線は、
粘度が高いため
滲みにくい。

筆記していない時は、
粘度が高いため、
インクが漏れない。

筆記中は、ボールの回転で、
インク粘度が下がり、ペン先から
インクが流れる。なめらかに筆記できる。

uni MITSUBISHI PENCIL R&D

7

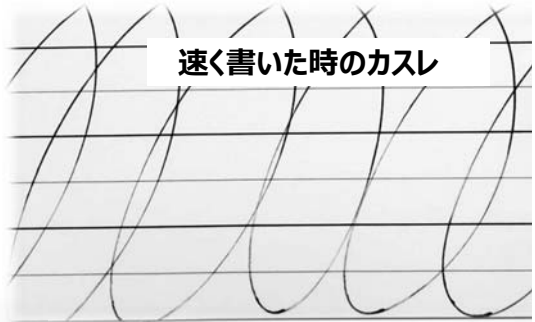
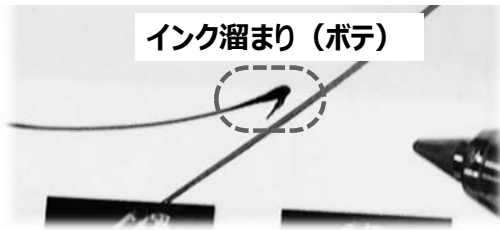
各ボールペンの性能比較

	油性 ボールペン	水性 ボールペン	ゲルインク ボールペン
インクの粘度(硬さ)	高い	低い	書いてない時→高い 書いている時→低い
書き味	× やや重い	○ 軽い	○ 軽い
描線の滲み	○ なし	× あり	○ あまり滲まない
描線の濃さ	× 薄い	○ 濃い	○ 濃い
ボールペンの構造と コスト	○ 単純で安い	× 複雑(値段が高い)	○ 単純で安い

uni MITSUBISHI PENCIL R&D

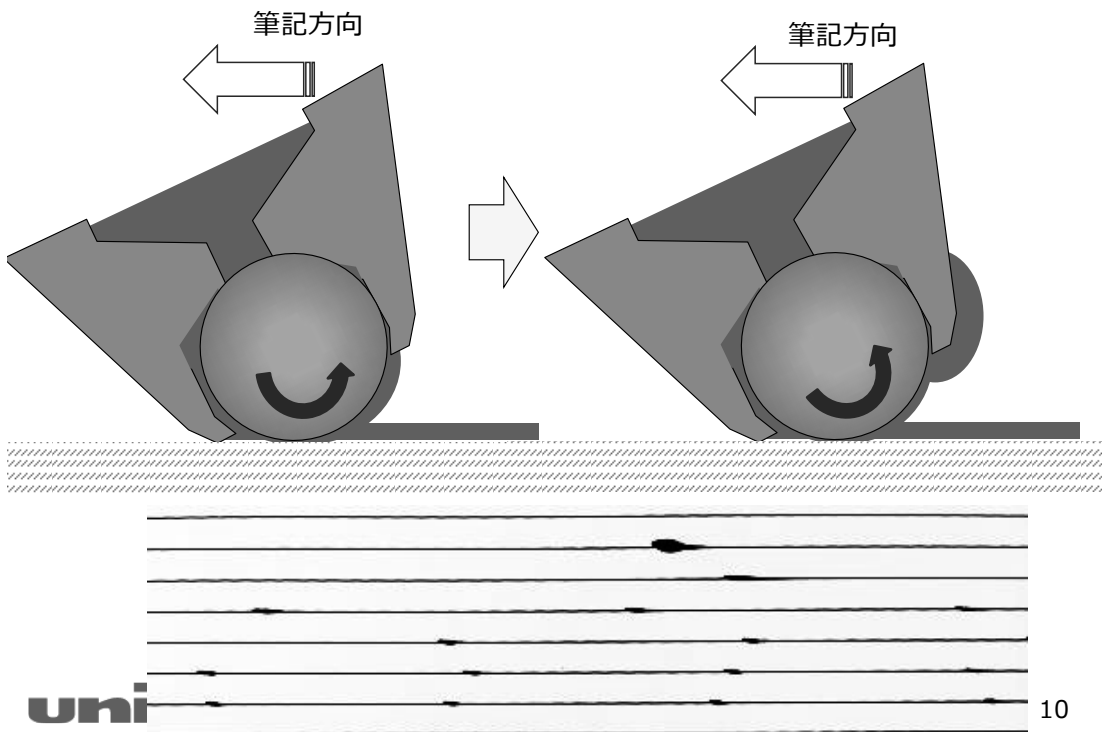
8

ゲルインクボールペンで筆記した線

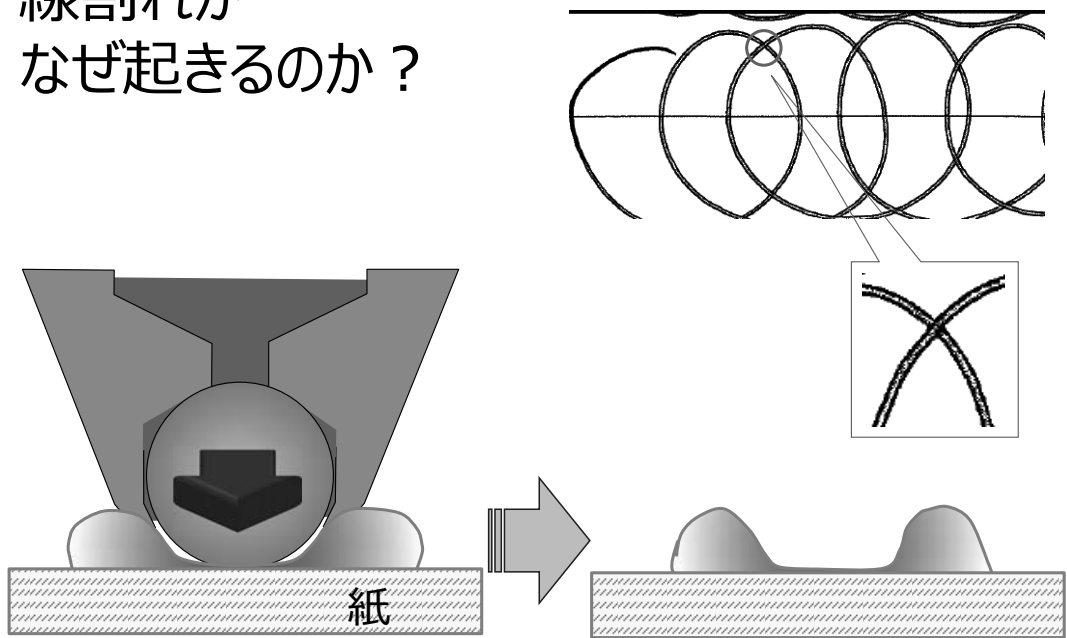


ゲルインクでも
十分な品質
ではない！

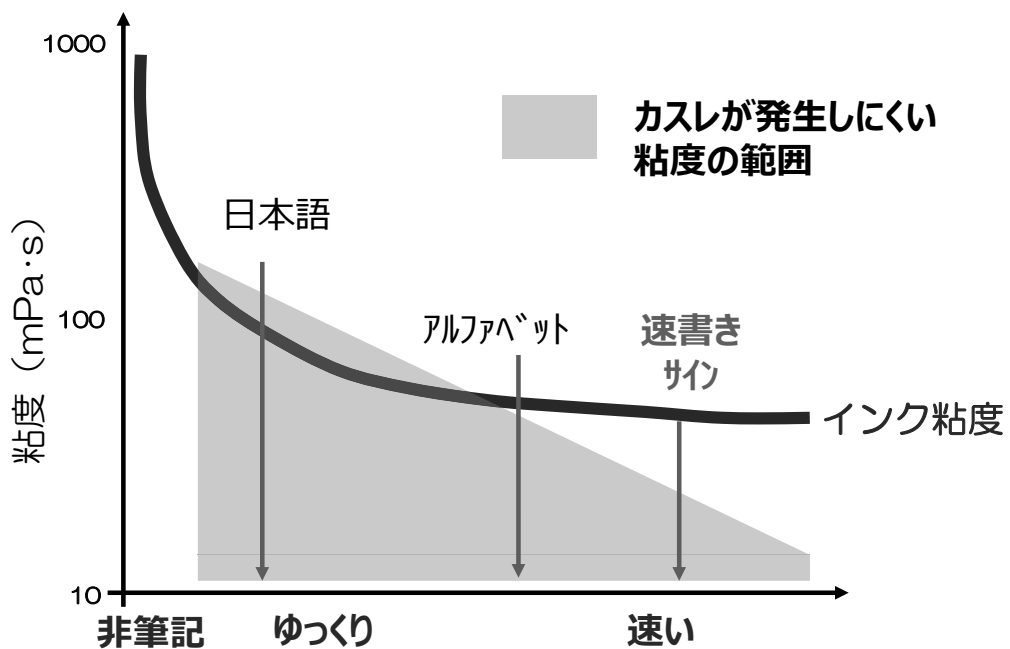
ボテ発生のしくみ



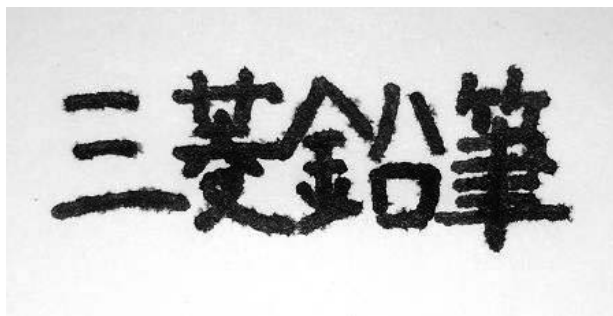
線割れが なぜ起きるのか？



カスレを起こさず筆記できる粘度の範囲



粘度調整剤の量を減らしたただと・・・



描線の滲み

ペン先からの
インク漏れ

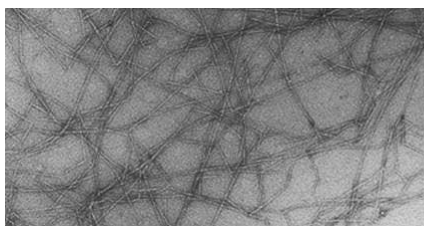


⇒新しい増粘剤が必要

uni MITSUBISHI PENCIL R&D

13

セルロースナノファイバー（レオクリスタ）との出会い



セルロースナノファイバー

レオクリスタ[®]
RHEOCRISTA



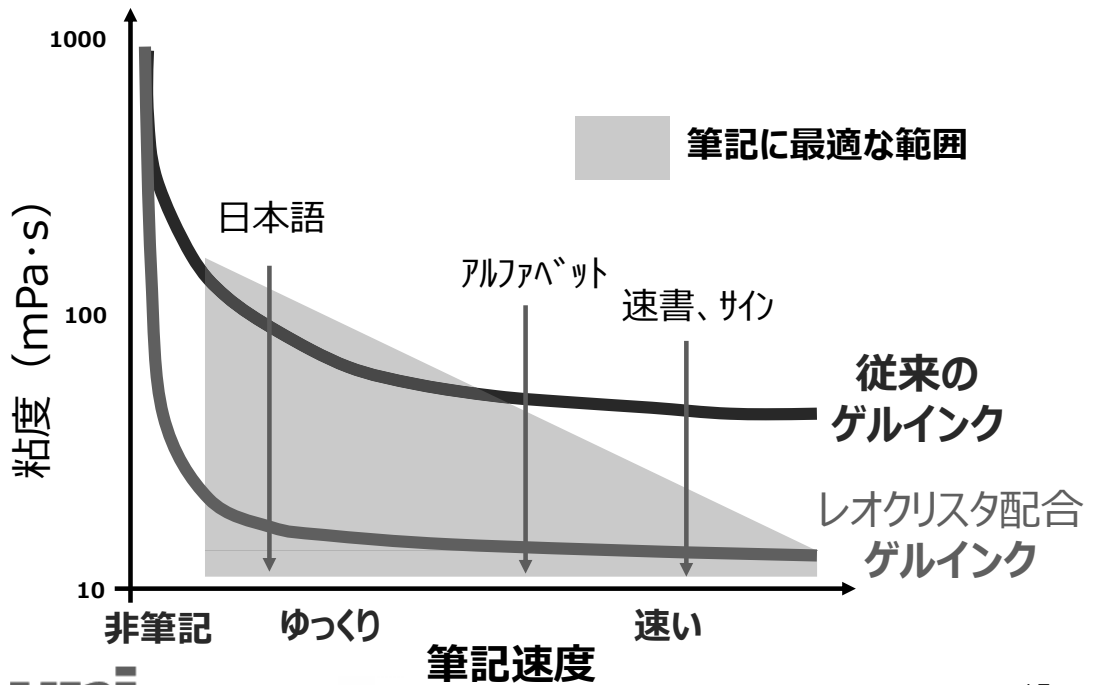
※図は第一工業製薬HPより

・たれないのにスプレー可能⇒**擬塑性の高さ**に着目。

uni MITSUBISHI PENCIL R&D

14

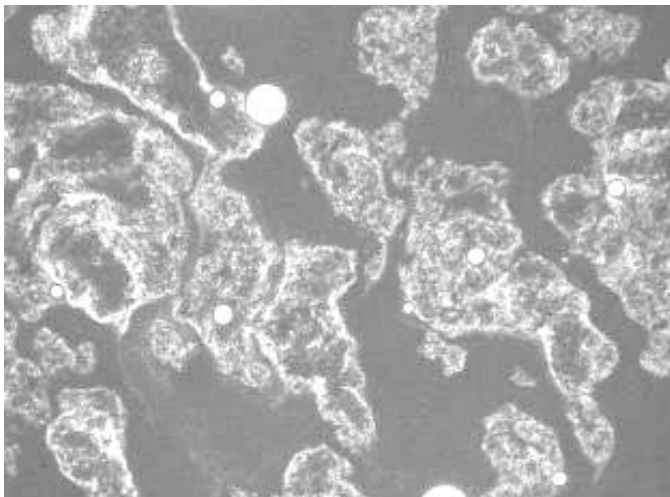
レオクリスタ配合インクの粘度挙動



15

レオクリスタ配合インク開発上の課題

- インク材料との相性による、経時的なレオクリスタの凝集



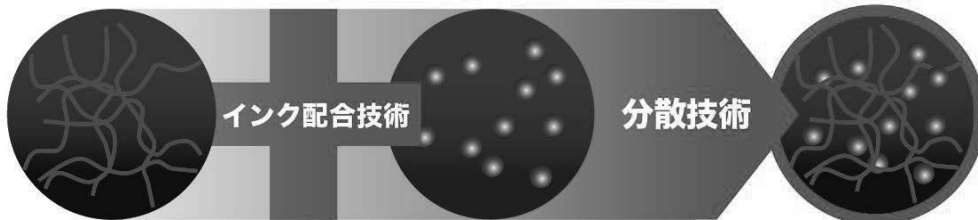
レオクリスタが凝集したインクのデジタルマイクログラフ観察像

16

課題の解決手段

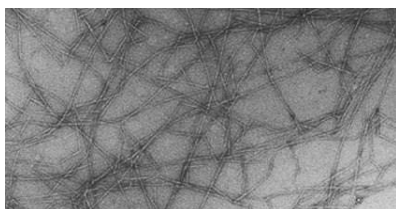
uni

三菱鉛筆の技術



DKS

第一工業製薬の技術



- ・インクの安定性を確保できる配合材料の選定
- ・インク配合材料の混合・分散技術の確立

- ・インク配合に適したレオクリスタヘカスタミズ

○それぞれの技術の組み合わせによりインクが完成

uni MITSUBISHI PENCIL R&D

17

uni-ball SigNo307発売

uni-ball sigNo 307

セルローズ
ナノファイバー
配合

特長 1 速書きでもかすれない

筆記時に粘度が適切に変化し、速書きの筆記に耐えられるため、筆記描線がカスれない。

従来品

sigNo 307

特長 2 インク溜まりができてにくい

筆記時に粘度が下がるため、インクが紙面にしっかり乗り、ペン先にインクが残りにくく、インク溜まりができてにくい。

従来品

sigNo 307

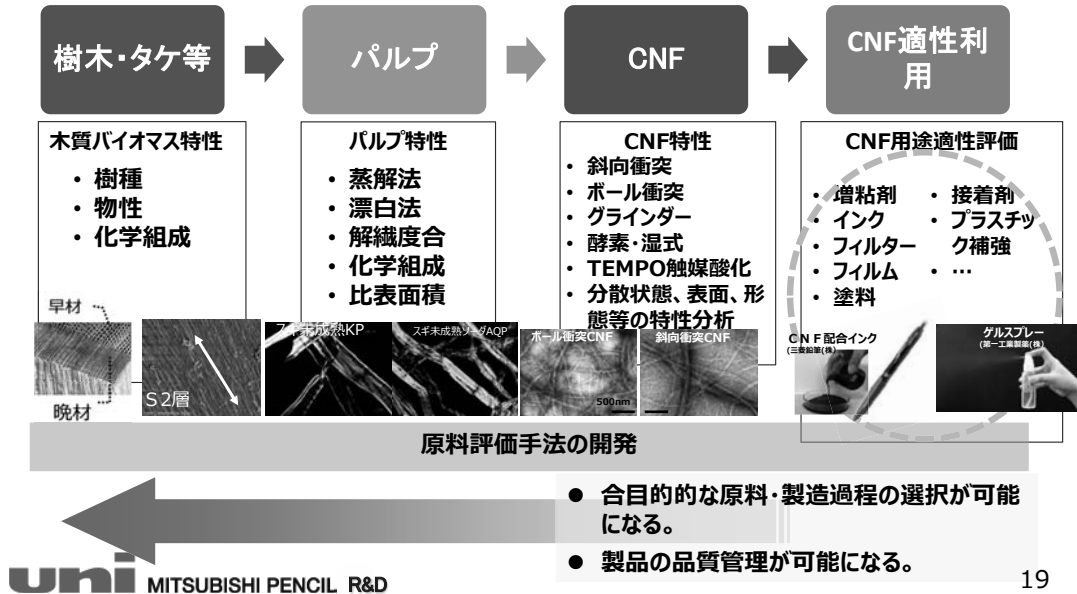
インク溜まり

uni MITSUBISHI PENCIL R&D

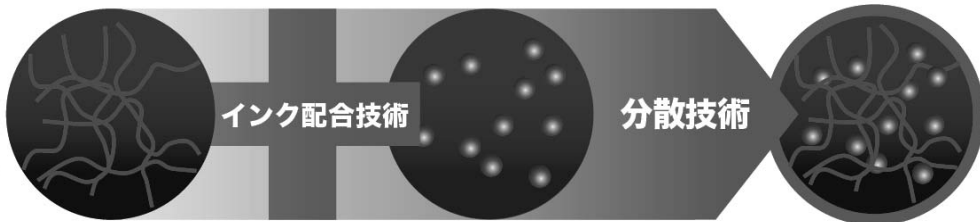
18

NEDOプロジェクト

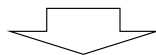
「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発/
木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発/
木質系バイオマスの効果的利用に向けた特性評価」へ参画



本プロジェクトへの期待



・三菱鉛筆では他の粘度調整剤にはないユニークな性能(擬塑性)を持つセルロースナノファイバーをインク配合技術と分散技術で製品化に成功した。



○様々な樹種、製法で作成されたセルロースナノファイバーを用いてインクを試作・評価し、粘度調整剤としての性能を始めとした材料特性についての知見を深め、今後の製品改良や新製品開発へと繋げていきたい。

プロジェクトの概要と進捗
(大) 京都大学生存圏研究所
矢野 浩之氏

高性能リグノCNF材料一貫製造プロセスの開発

プロジェクトの概要と進捗



京大大学生存圏研究所
矢野浩之

原料・成分分離から高性能リグノCNF開発にチャレンジ

2013-

NEDOプロジェクト「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発」
「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」
「高性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」

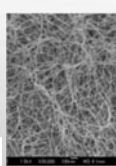
(実施者) 京都大学、京都市産業技術研究所、王子ホールディングス、日本製紙、星光PMC
(再委託: 東京大学、ロンビック、三菱エンジニアリングプラスチックス、宇部興産、高知県紙産業技術センター)



森林



樹木



CNF



CNF複合樹脂



CNF部品

テーマの概要

社会的背景:

セルロースナノファイバー(CNF)は全ての植物細胞の基本骨格物質である。軽量で高強度、低熱膨張性のナノ繊維であることから、炭素繊維のような補強繊維としての利用が期待されている。

「日本再興戦略」改訂2014にセルロースナノファイバーの研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組を推進することが明記され、我が国ではCNFに関する社会的な関心が急激に高まっているが、その状況は北欧、北米、中国も同様である。

日本の優位性が確保されているうちに、いち早く、リグノCNFおよびリグノCNF樹脂複合材料を安定的に製造できる装置、プロセスの開発、ユーザーの求める機能の開発という最も高いハードルを越え、他国が追いつけない状況まで引き離すことが重要であ

テーマの目的:

本事業では、①木質系バイオマスからリグノCNFを分離し、化学変性により高機能リグノCNFおよびリグノCNF樹脂複合材料を一貫製造するプロセスを開発する。

並行して、②自動車メーカー、ハウスメーカーなどと協力して、自動車や建材分野等におけるリグノCNFの構造化・部材化に関する技術開発を進める。

③ ①、②に基づき原料から最終部品までを俯瞰したリグノCNF材料の高効率製造プラントを製造し、アドバイザーとして参加する複数のユーザーにサンプルを提供する。

3



京都プロセス

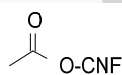


繊維のナノ化と高融点樹脂への均一分散を同時に達成。

➡ 製造コストの大幅削減！

パルプ

(ナノセルロース原料)



変性
パルプ

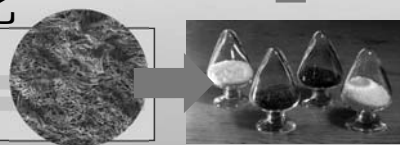
樹脂



CNF強化樹脂成形体

ナノ解繊と樹脂複合化

押出機



CNF材料一貫製造テストプラント 2016



PA6 エンジンカバー, 280°Cで発泡成形



CNF5%, foamed PA6

GF30% solid PA6

4.6 mm (二倍発泡) ... 厚さ ... 2.75 mm

0.13 Pa m⁴ .. 剛性 (EI, 10mm 厚さ) .. 0.13 Pa m⁴

660 g ... 製品重量 ... 960 g

- ✓ セルロースナノファイバー強化発泡樹脂成形品(ナイロン6)はガラス繊維強化樹脂成型品と比較し30%の軽量化を達成。
- ✓ 表面平滑性も向上

2017/08/15-17にかけての京都プロセスに関する報道



Tougher Than Steel: Japan Looks to Wood Pulp to Make Lighter Auto Parts

<https://www.reuters.com/article/us-autos-japan-wood-idUSKCN1AU2FX>



Japan is looking at making auto parts out of wood

<https://www.cnbc.com/2017/08/14/japanese-auto-parts-could-soon-be-made-out-of-wood.html>

the japan times

Japanese researchers use wood to make cellulose nanofiber auto parts stronger and lighter than metal

<https://www.japantimes.co.jp/news/2017/08/15/business/researchers-japan-use-wood-make-cellulose-nanofiber-auto-parts-stronger-lighter-metal/>

FINANCIAL EXPRESS

Cars of the future to be made of wood? THIS peek into future will leave you wonder-struck

<http://www.financialexpress.com/industry/cars-of-the-future-to-be-made-of-wood-this-peek-into-future-will-leave-you-wonder-struck/814634/>

The New York Times

Tougher Than Steel: Japan Looks to Wood Pulp to Make Lighter Auto Parts

<https://www.nytimes.com/reuters/2017/08/14/technology/14reuters-autos-japan-wood.html>



Tougher Than Steel: Japan Looks to Wood Pulp to Make Lighter Auto Parts

<https://www.usnews.com/news/news/articles/2017-08-14/tougher-than-steel-japan-looks-to-wood-pulp-to-make-lighter-auto-parts>



Researchers Say Plastics, Wood Pulp Could Make Cars Lighter

<http://www.motortrend.com/news/researchers-say-plastics-wood-pulp-make-cars-lighter/>

NEXTSHARK

Japan is Now Using Wood to Make Lighter and Stronger Cars

<https://nextshark.com/japan-now-using-wood-make-lighter-stronger-cars/>

京都プロセスによるテストプラント

朝日新聞 2017年7月12日 朝刊 29ページ 専載

CNF セルロースナノファイバー
生産設備、富士に

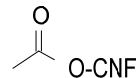
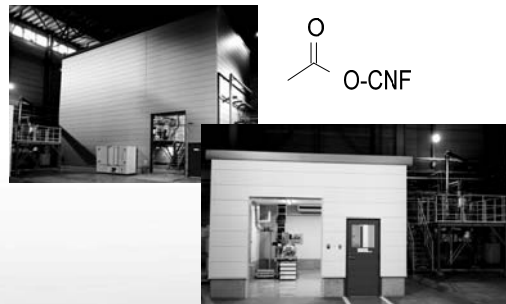
原料は木、強度は鋼鉄の5倍「夢の新素材」

日本製紙工場 森林資源活用、新産業成長に期待

朝日新聞 2017年7月12日 朝刊 29ページ 専載

政府は2014年の「日本再興戦略」改訂にCNFの研究推進を盛り込み、実用化に向けた産官学の「ナノセルロースフォーラム」を設立。研究成果を利用した繊維はつややかでなみよみずみ性質を生かしたゴルフボールの部品製造などすでに商品化されている。日本製紙は環境対応に力を入れた生産工場を持つ。海外でも欧米や中国などが研究に取り組んでいるが、実用化では日本が先行しているという。

アセチル化CNF/PA6, etc.
10t/年 (10%CNF/樹脂ベース)



富士工場、日本製紙
2017

朝日新聞, 2017/07/12

社会実装に向けたプロジェクト体制の強化

林業

製紙・製紙薬品メーカー

委託先: 王子HD、日本製紙、星光PMC

再委託先: 東京大学、高知県紙産業技セ

化学・樹脂メーカー

再委託先: 宇部興産、ロンビック、三菱エンプラ
→樹脂の種類を拡大

樹脂部品・
部材メーカー

自動車
家電
建材

アドバイザーの追加
現15社→20社
片務の秘密保持契約が必要

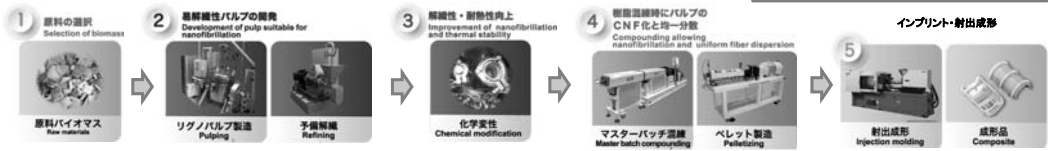


京都大学テストプラント

再委託先強化

日本製紙テストプラント

アドバイザー強化

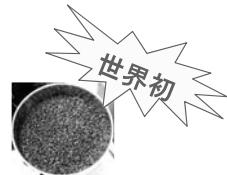


コンパウンドの大量製造とサンプル提供



パルプ製造協力機関:
下川町森林組合
(北海道下川町)→
ニチモク林産北海道
(旭川市)→
日本製紙パピリア
(富士市)→
相川鉄工
(藤枝市)→
高知県紙産業技術センター
(いの町)

高性能リグノパルプシートの大量製造: トドマツパルプを1トン製造



コンパウンディングのスケールアップとCNF強化樹脂材料の大量製造、サンプル提供

パルプ製造およびコンパウンディングにご協力いただいた関係機関の皆様へ厚く御礼申し上げます。

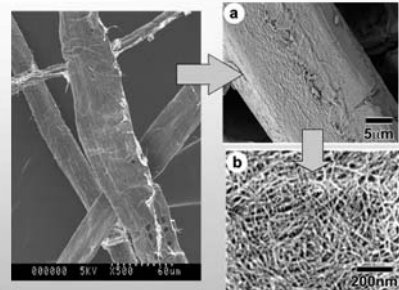
本日の発表

- 京都プロセスにおける原料適性の評価
- CNF強化熱可塑性樹脂の製造と特性
- CNF強化熱可塑性樹脂材料の加工性と発泡成形
- CNF強化樹脂の実証設備稼働状況

セルロースナノファイバーとは

- ✓ 高性能: 軽くて強い
- ✓ 豊富で多彩な原料: 木材、稲わら、ミカン絞りかす、おから
- ✓ 多様な用途: 自動車、携帯電話、化粧品、ソフトクリーム
- ✓ コスト/パフォーマンス: パルプは50円/kg

- ✓ 時間: 20億年
- ✓ CO₂削減: 地球温暖化
- ✓ 持続性: 裏山に1500万トン
- ✓ 未来: 日本の未来、地域の未来



ポリカーボネート(PC)との複合化(射出成型)

Background Materials and Methods Results Conclusion Future works

1959 2001 2003 2005 2012 NOW

PC (粉) PC (溶融混練後) PC (BnzCNF5%) PC (AceCNF5%)

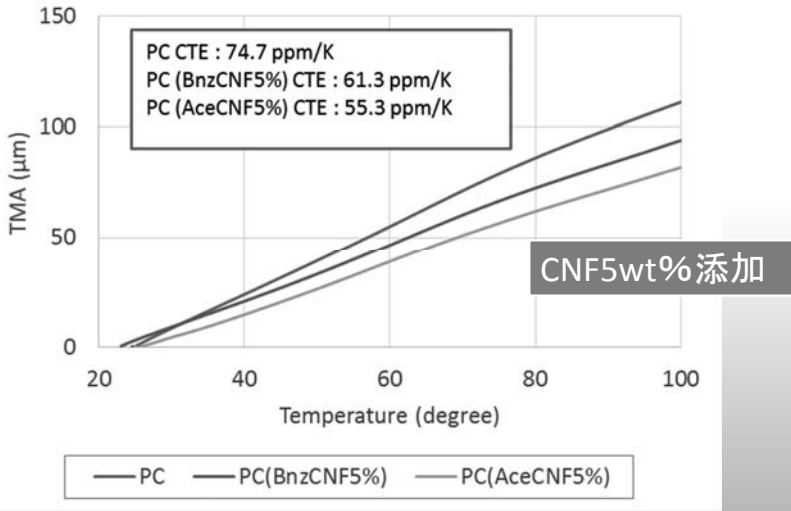


※PC :
ポリカーボネート

ポリカーボネートとの複合化(射出成型)

1999 2001 2003 2005 2012 NOW

✓ 熱膨張係数 (CTE) : 25°C~100°C



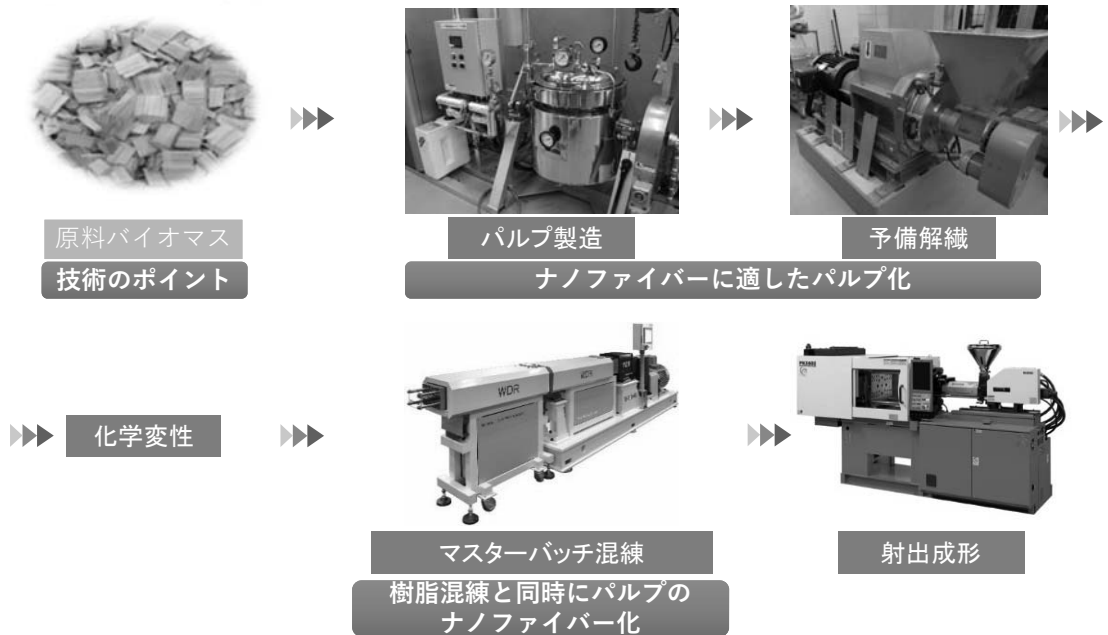
京都プロセスにおける
原料適性評価への取組み
王子ホールディングス（株）
岩崎 裕次氏

京都プロセスにおける原料適正評価への取組み

京都大学NEDO集中研究所
発表) 王子ホールディングス株式会社 岩崎裕次
日本製紙株式会社 伊達 隆

1

京都プロセスの概要

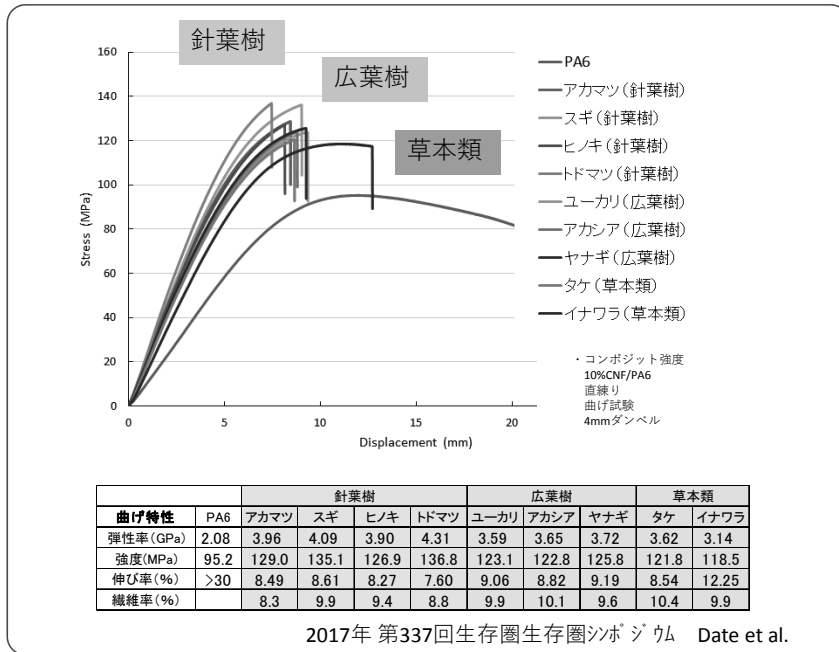


補強性向上→CNF解繊性向上→原料パルプの改善
混練法の改善

パルプ解繊性と複合体特性の関連を検討する

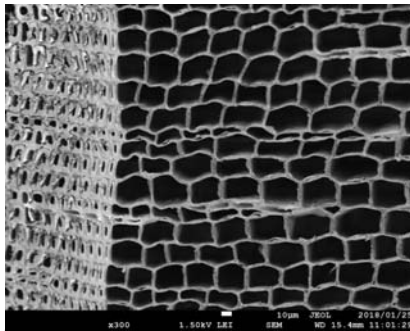
2

原料別のコンポジット評価結果

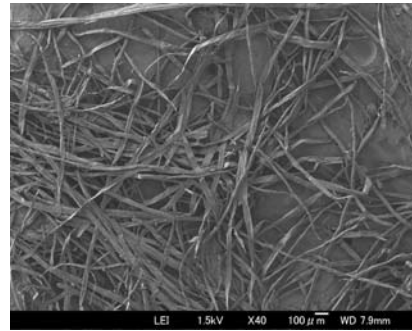


針葉樹の物性が良好

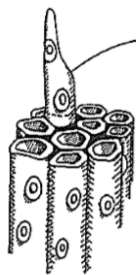
木材の構造



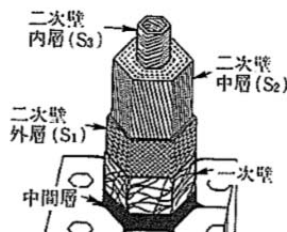
横断面(スギ)



蒸解により繊維化した細胞(ハルプ繊維)



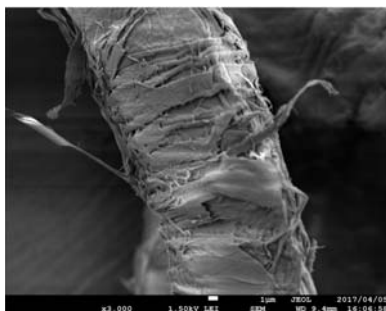
木材組織および木部細胞壁の構造



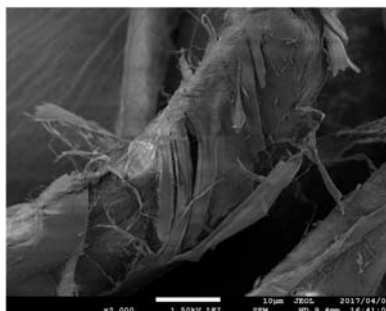
ハルプ繊維は多層構造
 ・S1層：厚さ0.2~0.3um
 ・S2層：厚さ1~5um
 約80%
 S2層解繊が重要

図出典：木質生化学、樋口隆昌(文栄堂出版)

原料の多様性_マイクロフィブリル傾角(MFA)

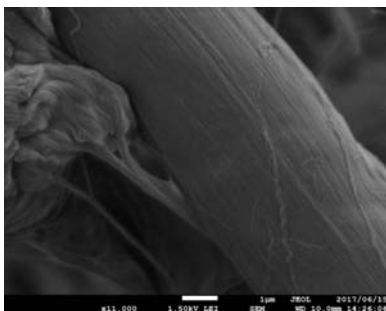


S1傾角：大

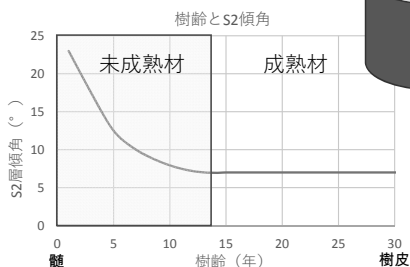
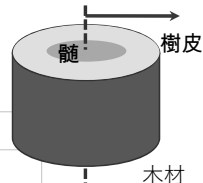


S1傾角：小

S1層：50~70°



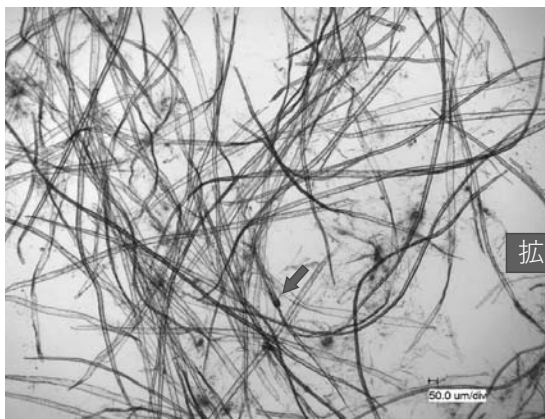
S2層：傾角10~30°



中心部のS2層傾角大→未成熟材

部位等によりマイクロフィブリル傾角が異なる

解繊パルプの顕微鏡観察



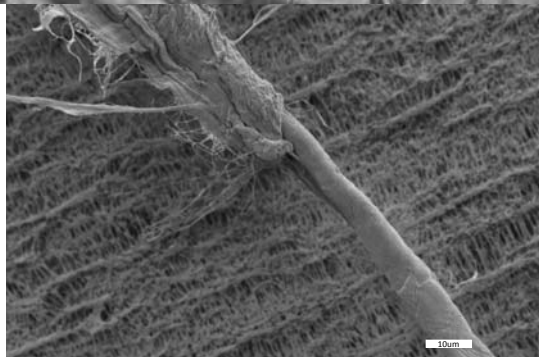
拡大



予備解繊したパルプ

- ・S1層がまくれ、S2層を拘束
→解繊阻害

層の厚さ、MFAが解繊性に影響か？

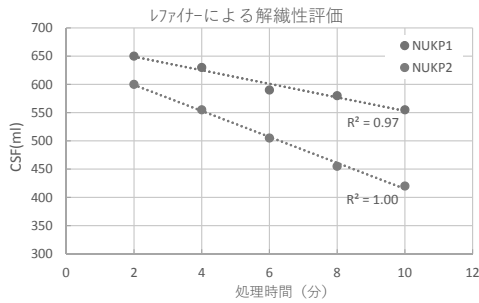


パルプの解繊性の定量化

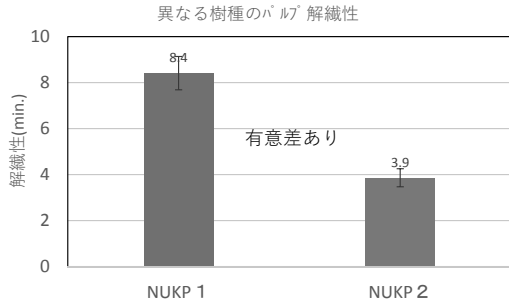
評価方法

- ・パルプを試験用リファイターで処理し、経時的にCSFを測定
- ・CSFを100ml低下させるのに必要な時間で評価

リファイター：金属製臼
CSF(濾水度)：解繊度の指標



経時的にパルプの解繊が進行

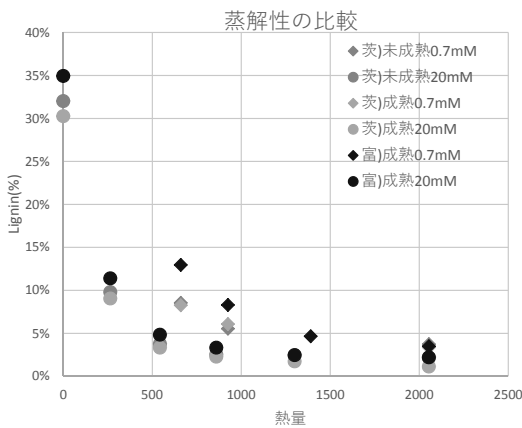


解繊性の定量化が可能

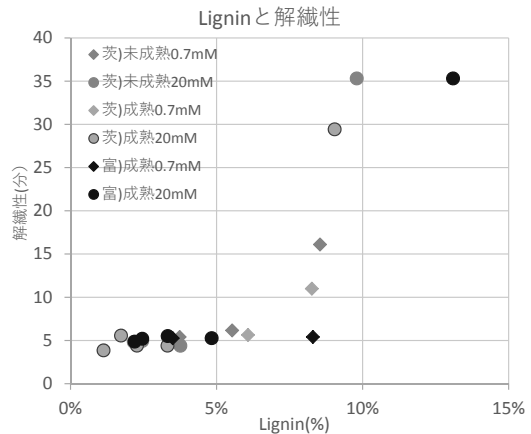
7

リグニン量とパルプ解繊性の関係

- ・供試材
茨城産スギ(成熟、未成熟)、富山産スギ(成熟)
- ・KP(NaOH+Na2S)+蒸解補助剤(0.7mM および20mM)



・脱リグニン性には産地の差があった



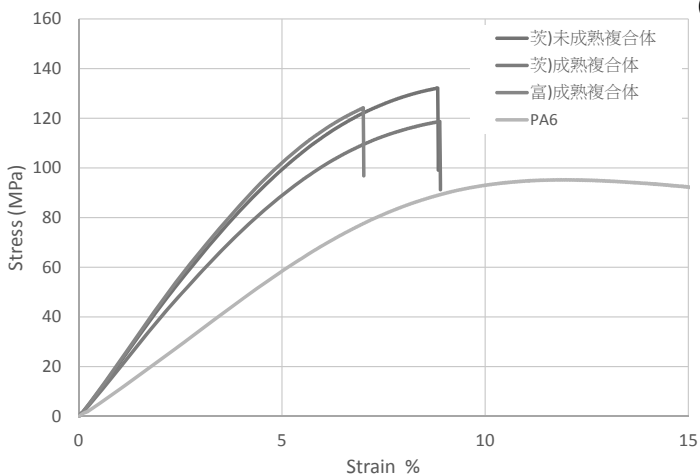
- ・パルプ解繊性はリグニン量と相関あり
- ・リグニンが8%を下回ると急激に解繊性が高くなる
- ・調べた材料中では明確な差は見いだせていない

解繊性良好な熱量1300(解繊5分)のパルプを使用して複合体物性評価

8

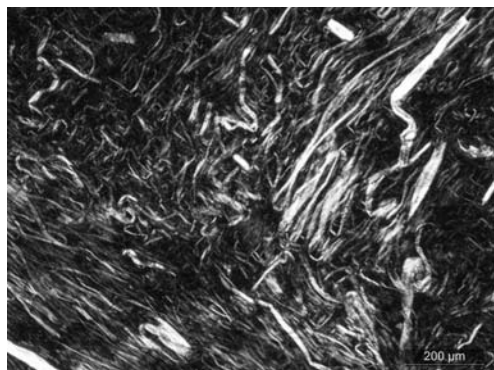
変性CNF/PA6複合体の曲げ特性

※複合体のCNF含有率：10wt%
リファイ-未処理パルプを使用
(JIS K 7171準拠)

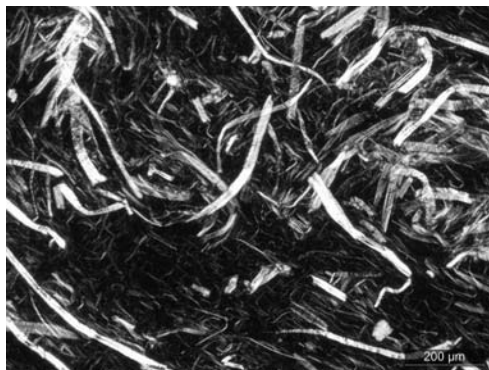


曲げ特性	PA6	茨城産パルプ 未成熟	茨城産パルプ 成熟	富山産パルプ 未成熟
弾性率 (GPa)	2.08	3.82	3.44	3.96
強度 (MPa)	95.2	131.8	118.6	125.1
伸び率 (%)	>30	8.77	8.99	7.25
繊維率		10.3	10.8	10.4
パルプ中の リグニン量		2.5	2.0	2.8

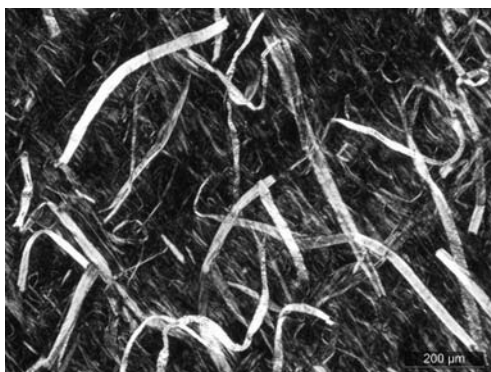
複合体の偏光顕微鏡観察



茨城産パルプ 未成熟材

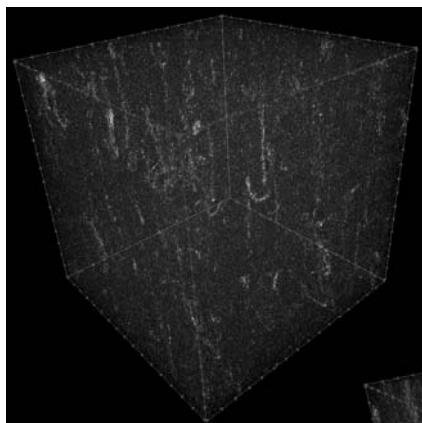


茨城産パルプ 成熟材

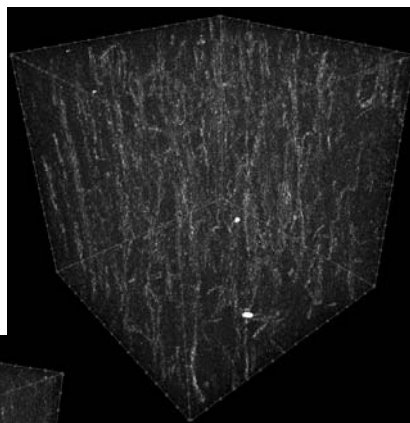


富山産パルプ 成熟材

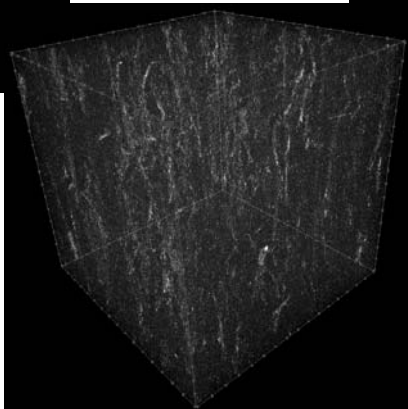
複合体のX線CT観察



茨城産ｽｷﾞ 未成熟材
白点率4.14%



茨城産ｽｷﾞ 成熟材
白点率4.78%



富山産ｽｷﾞ 成熟材
白点率5.15%

11

まとめ

- S1層がまくれ、S2層解繊阻害が観察された
- レファイナによりパルプ解繊性の定量化を行った
- リグニンが8%を下回ると解繊性は上昇した
- 解繊残りは茨城産未成熟材が最も少なかった
- 弾性率は富山成熟材が高かった

今後の予定

- パルプ用樹種、部位、産地(壁厚、比重)と複合体補強性の関連について検討する

12

CNF 強化熱可塑性樹脂の製造と特性

(地独) 京都市産業技術研究所

仙波 健氏



Nanocellulose Symposium 2018
第 365 回 生存圏シンポジウム
CNF 材料を俯瞰する
-原料検討から自動車まで

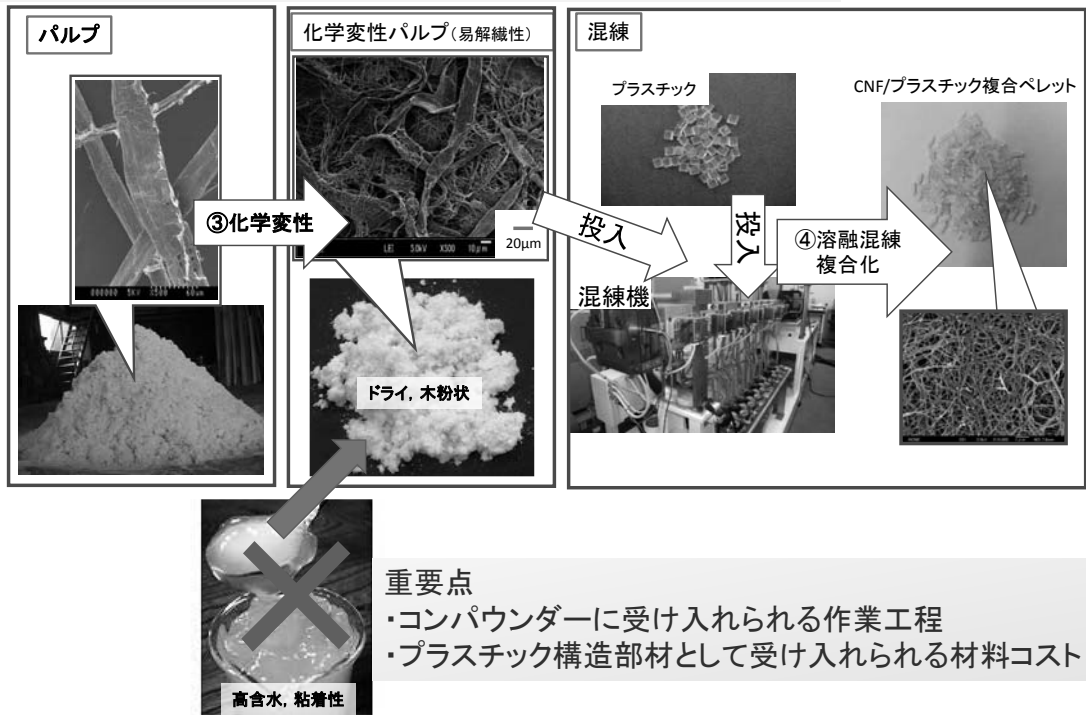


(地独)京都市産業技術研究所
仙波 健

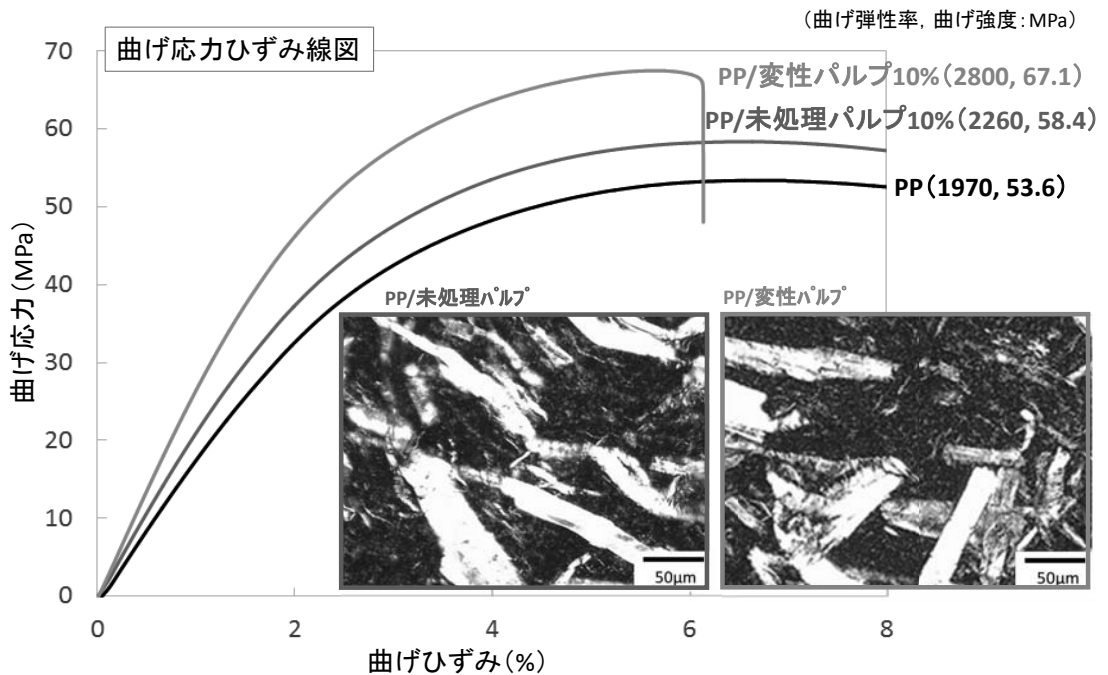
発表内容

1. 京都プロセスのCNF/プラスチック複合化工程
2. ポリプロピレン(PP)との複合化について
解繊技術-解繊促進成分利用
凝集抑制-セルロース膨潤剤利用
相乗効果-フィラー利用
3. より実用的な性能を早期に実現
-CNF/ガラス繊維ハイブリッド強化プラスチック
PA6, PC/ABSマトリックス

プラスチック構造部材として受け入れられるための CNFと熱可塑性樹脂複合化プロセス(プラスチックの成形加工)

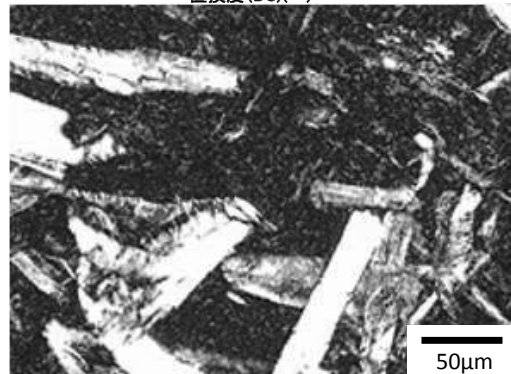
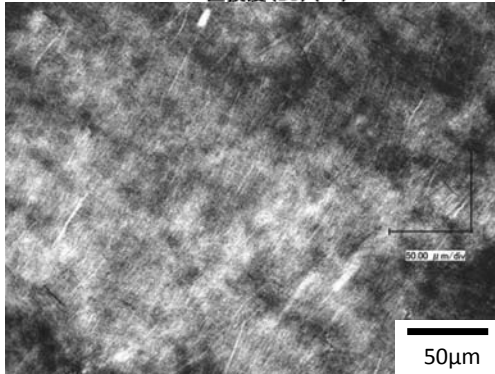
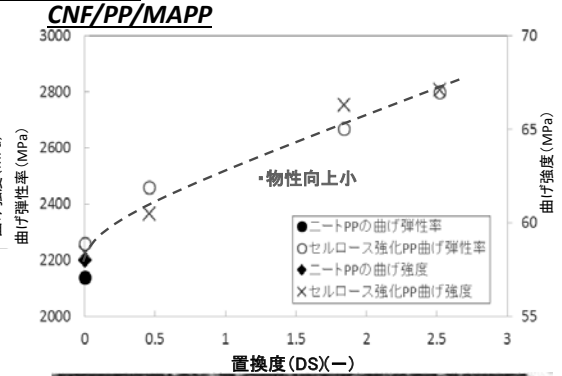
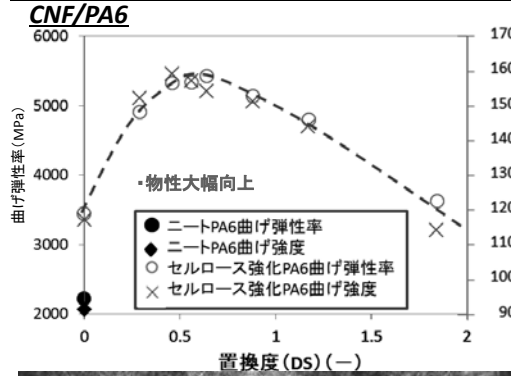


CNF強化PP系材料-これまでの性能 ポリプロピレンへの変性パルプの添加



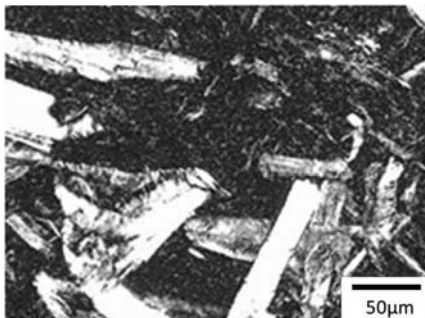
CNF強化PP系材料-これまでの性能 極性ポリマーとPPの比較

CNF/PPとCNF/PA6の性能比較(2016.3.22生存圏シンポジウムより)

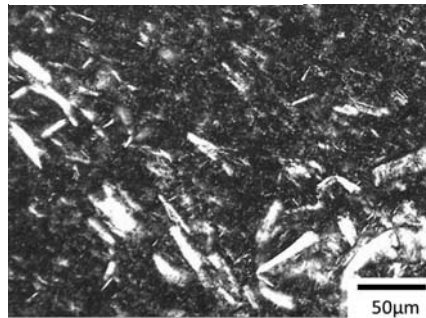


パルプに対して親和性に乏しい材料と混ぜると起こること

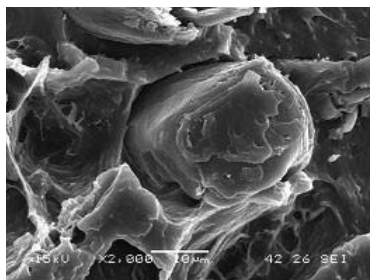
解れず分散不良



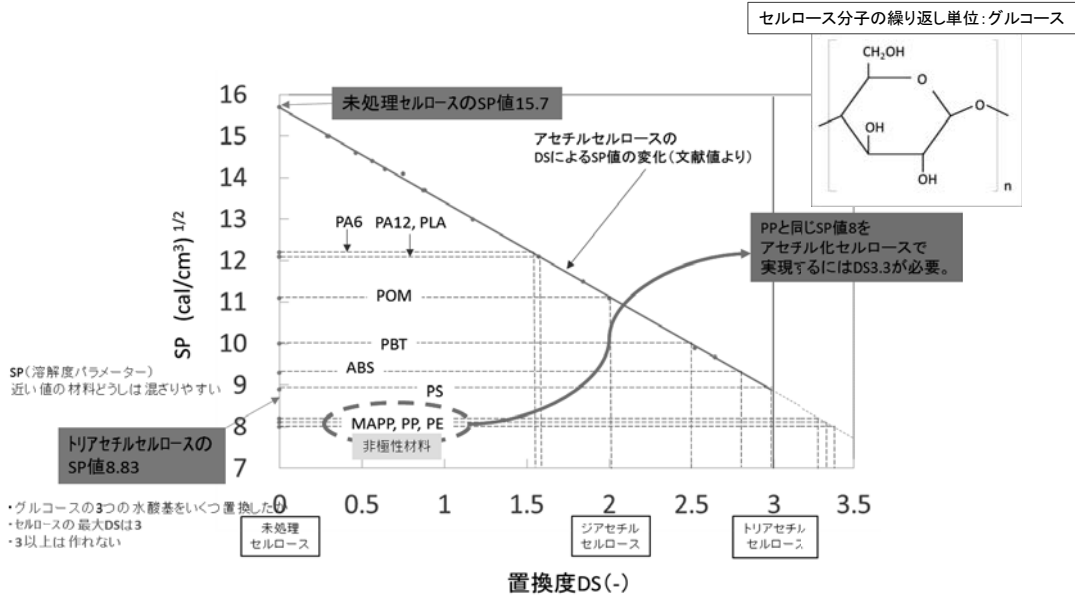
解そうとすると千切れる



セルロース/樹脂の界面接着が弱い



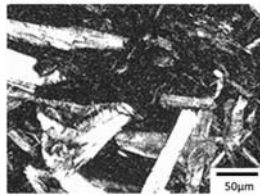
CNF強化ポリプロピレン系材料－SP値から見た難易度の高さ



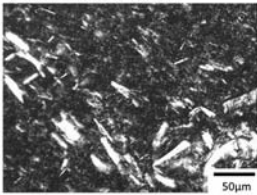
セルロースのSPを下げるだけでなく、樹脂のSP値を上げる工夫が必要
また様々な合わせ技での分散性と物性向上
・相容化技術 ・混練技術 ・解繊助剤 ・凝集抑制剤

CNF良分散PPマトリックス材料 解繊技術-解繊促進成分利用－複合化のイメージ

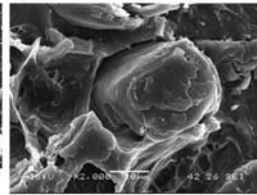
PPのみのマトリックスでは、
解れず分散不良



解そうとすると千切れる



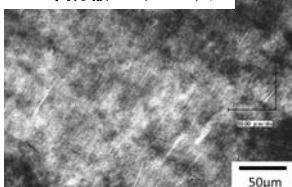
セルロース/樹脂の界面接着が弱い



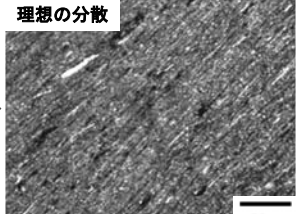
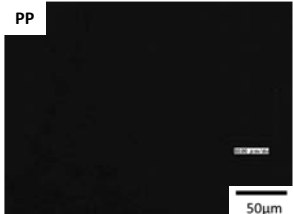
まずはパルプを切断せずに解さなければならない!!

・親和性の良い材料(解繊促進成分)とのプレ混練により解してからPPと複合化

CNF高分散マスターバッチ



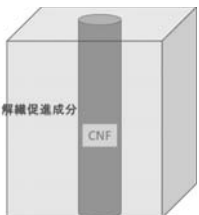
+



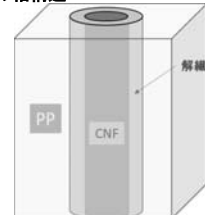
CNF高分散マスターバッチの構造

PPによる希釈

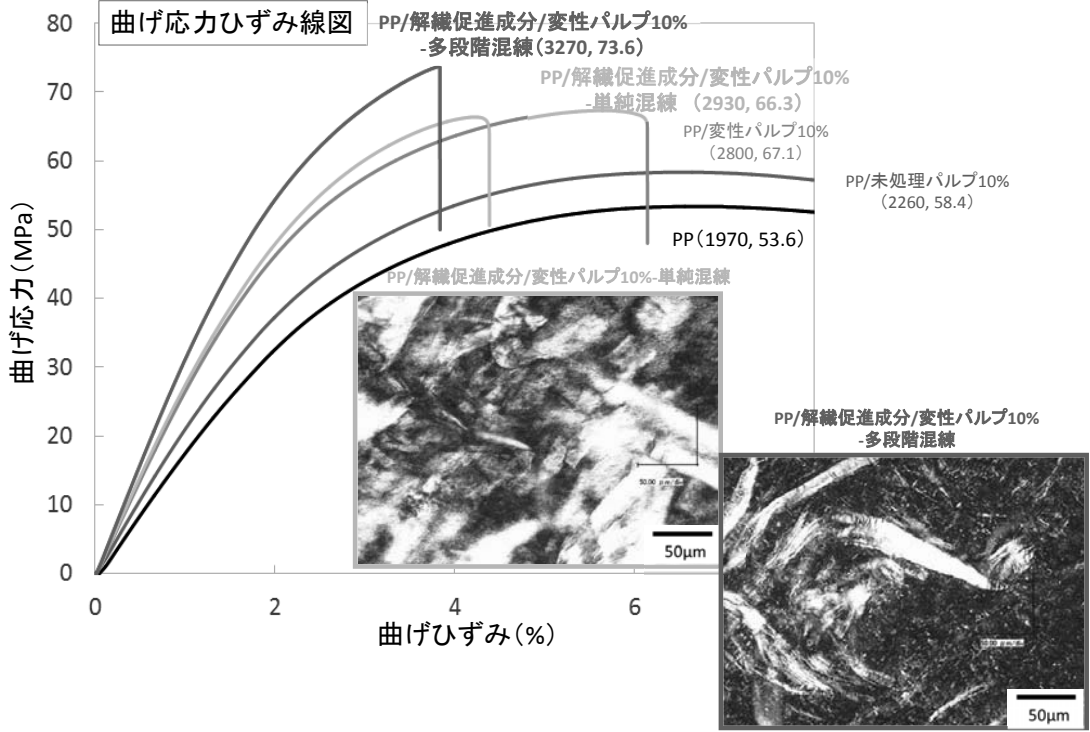
理想の相構造



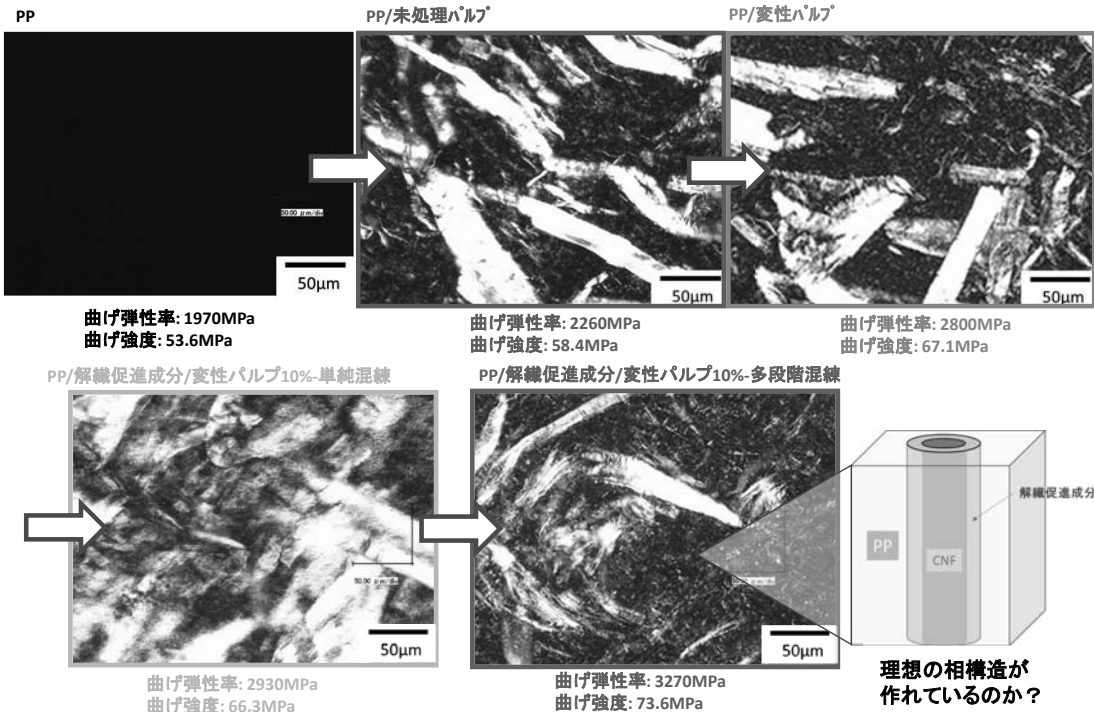
+



CNF良分散PPマトリックス材料 解繊技術-解繊促進成分利用-特性, モルフォロジー



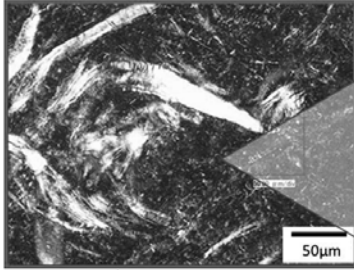
CNF良分散PPマトリックス材料 解繊技術-解繊促進成分利用-モルフォロジー



CNF良分散PPマトリックス材料 解繊技術-解繊促進成分利用-モルフォロジー

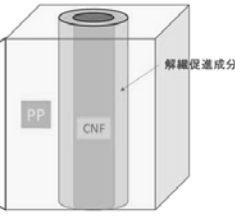
PP/解繊促進成分/変性パルプ10%-多段階混練

解繊促進成分内にセルロースが閉じ込められる

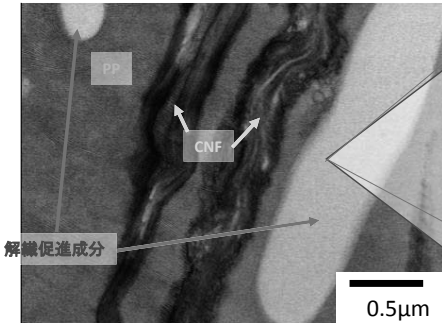
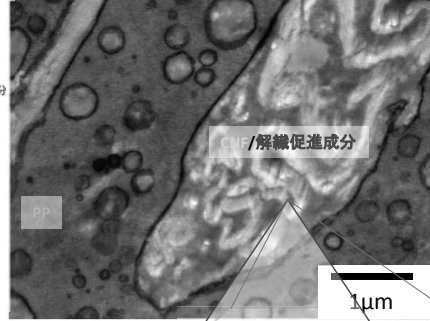


曲げ弾性率: 3270MPa
曲げ強度: 73.6MPa

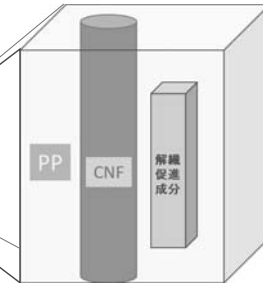
解繊促進成分が分離・凝集



理想の相構造が作れているのか？



0.5µm
京都大学 佐野先生撮影



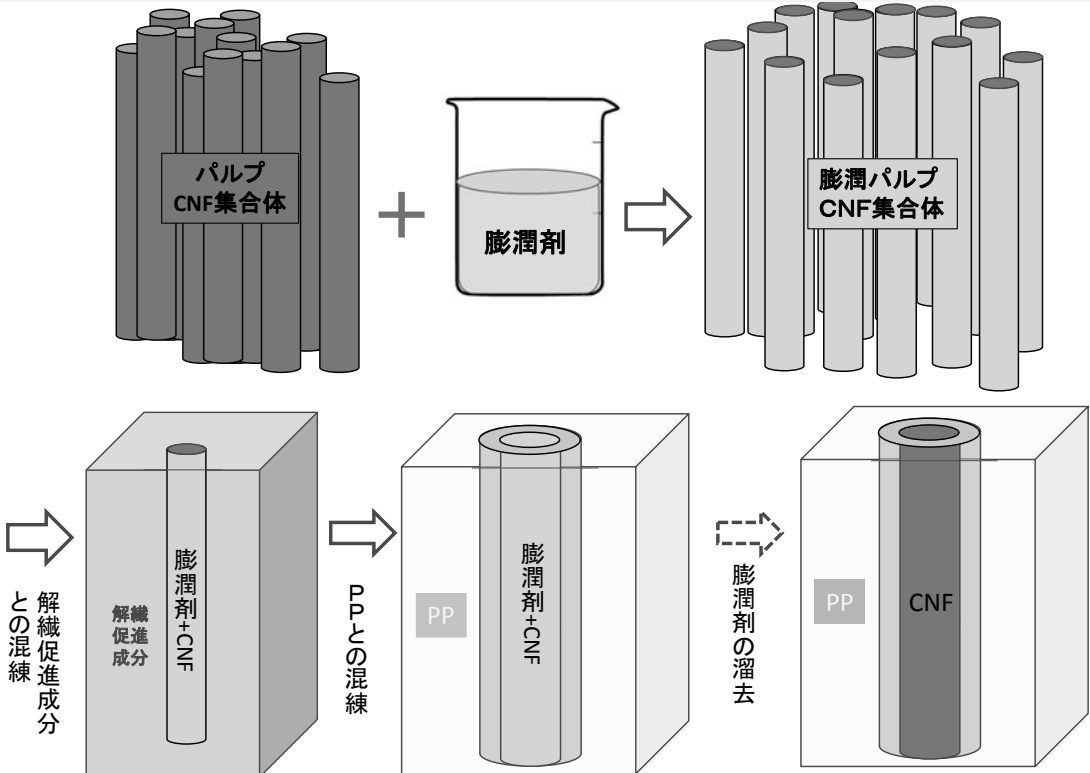
- ・界面接着悪い
- ・CNFの凝集、孤立



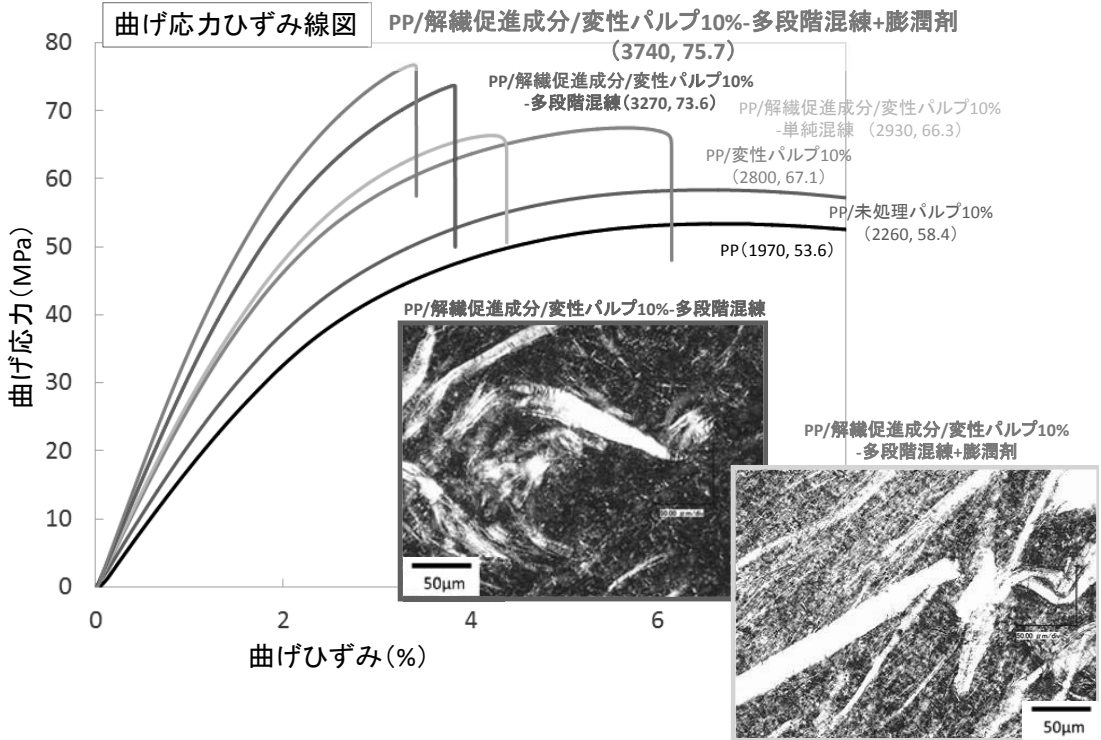
- ・CNFの凝集
- ・PPへの補強効果が得られない

まずは繊維凝集を抑制することを目指した

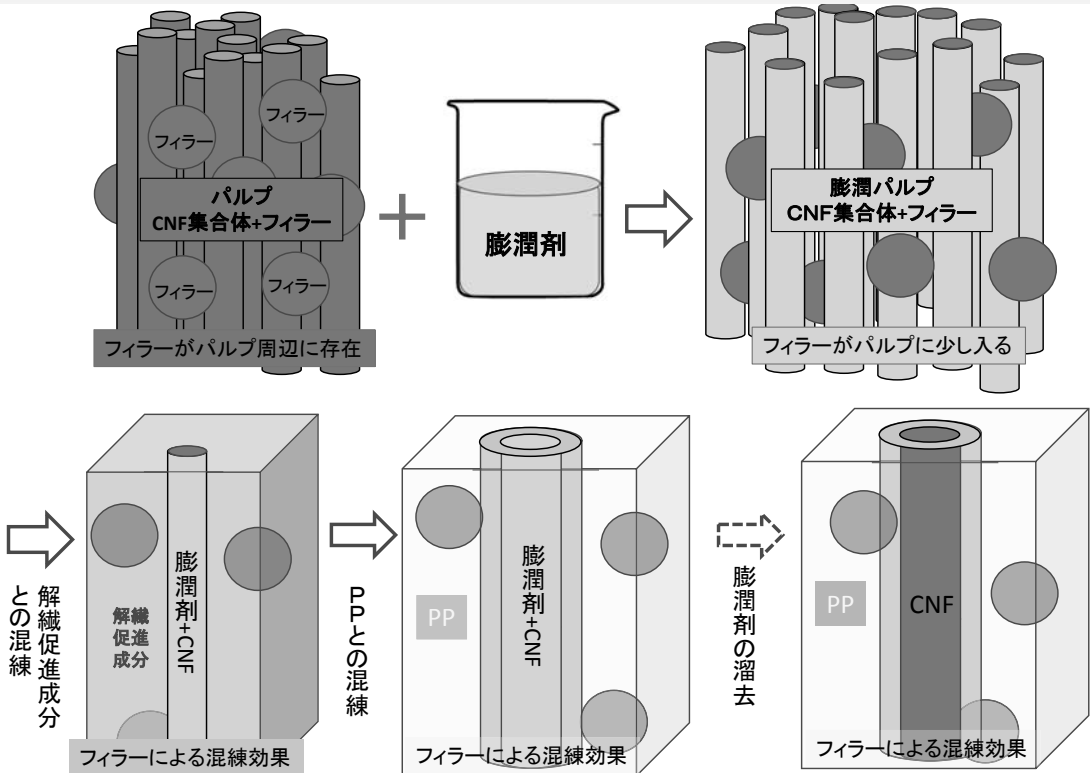
CNF良分散PPマトリックス材料 凝集抑制-セルロース膨潤剤利用-イメージ



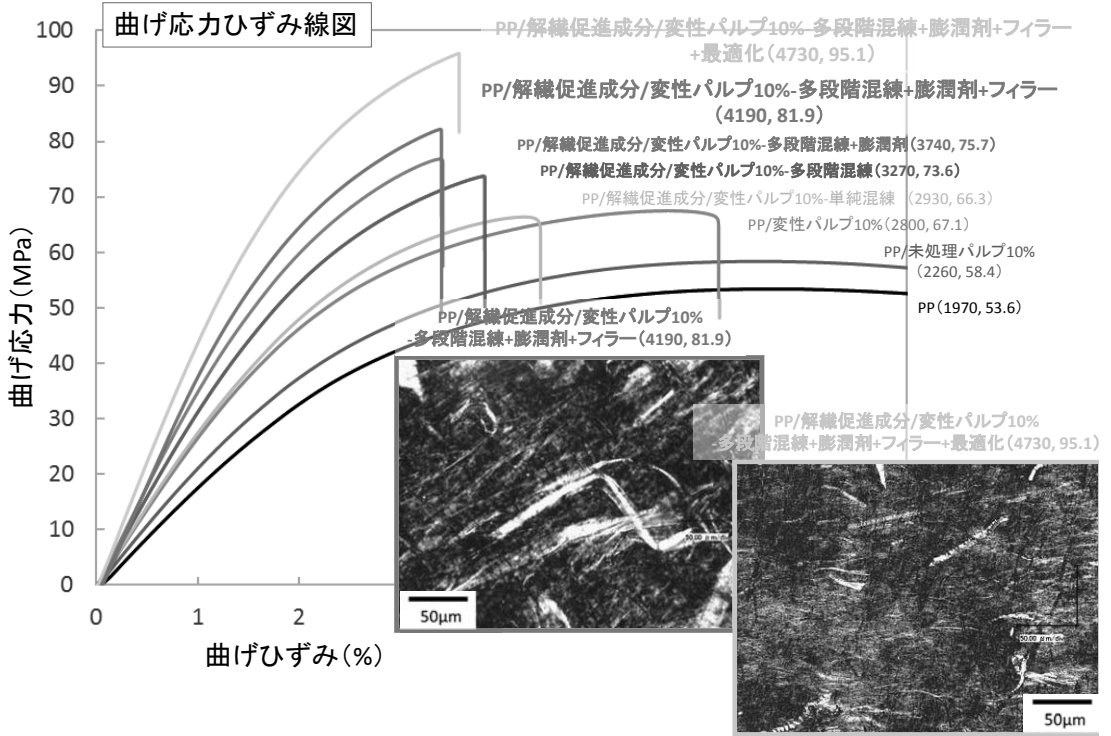
CNF良分散PPマトリックス材料 凝集抑制剤-繊維間含侵成分利用-特性, モルフォロジー



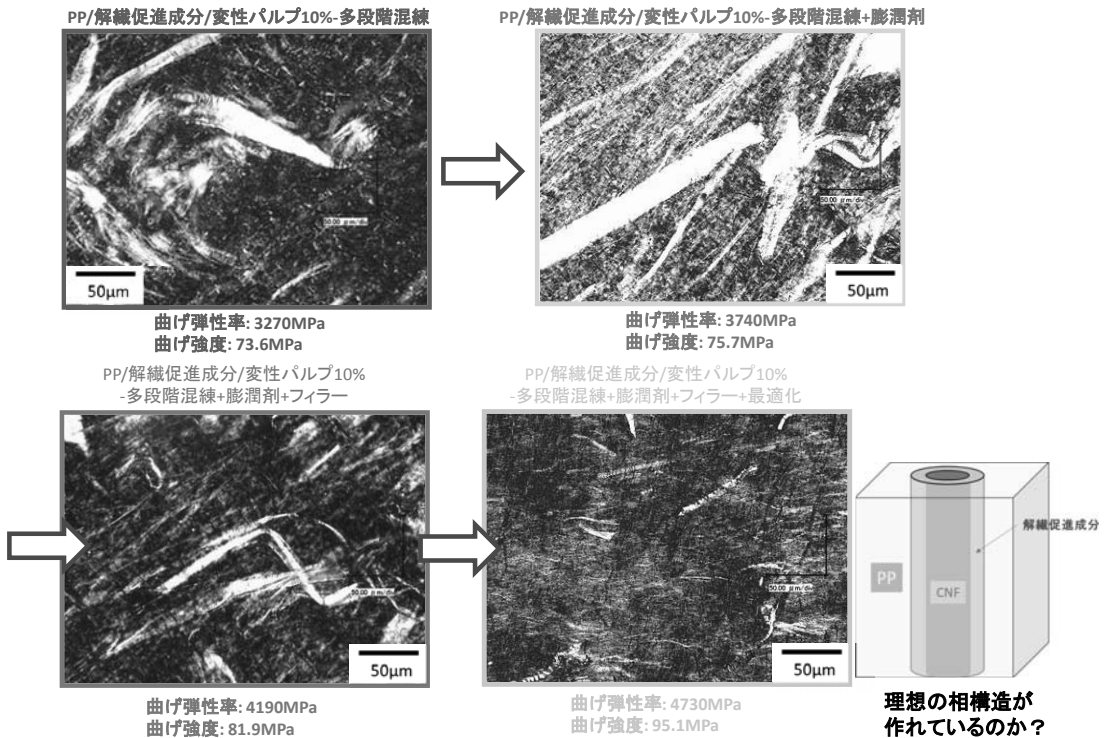
CNF良分散PPマトリックス材料 相乗効果-フィラー利用-イメージ



CNF良分散PPマトリックス材料 相乗効果-フィラー利用-特性, モルフォロジー

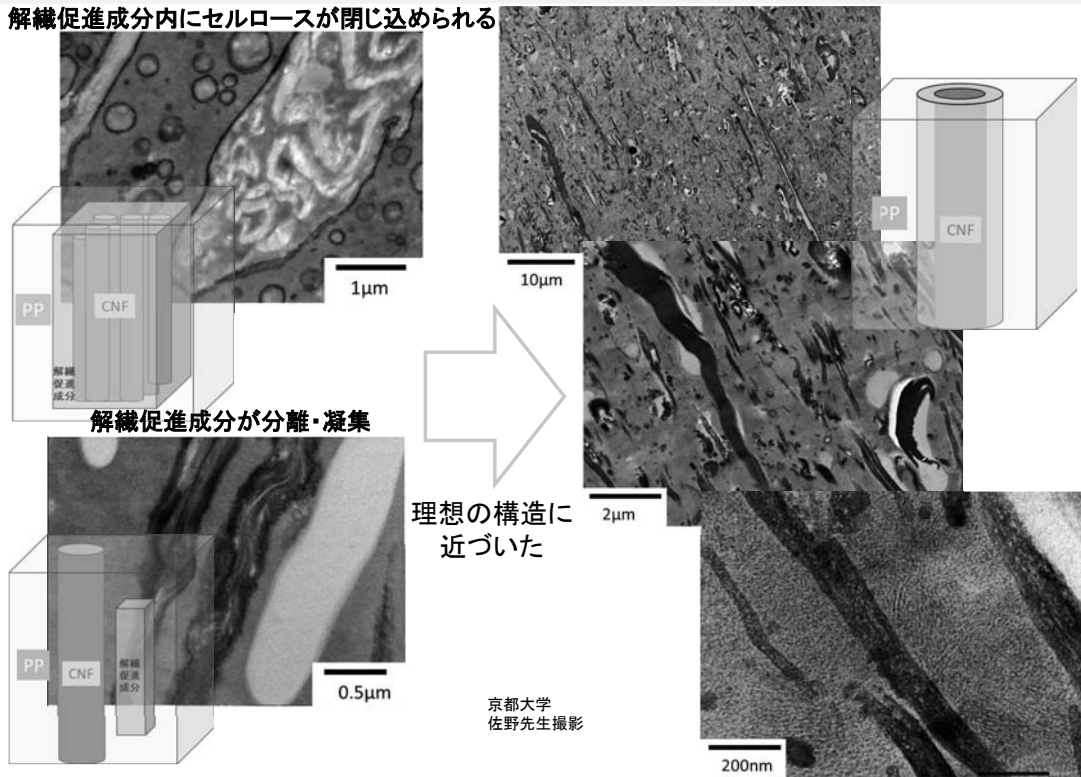


CNF良分散PPマトリックス材料-モルフォロジー

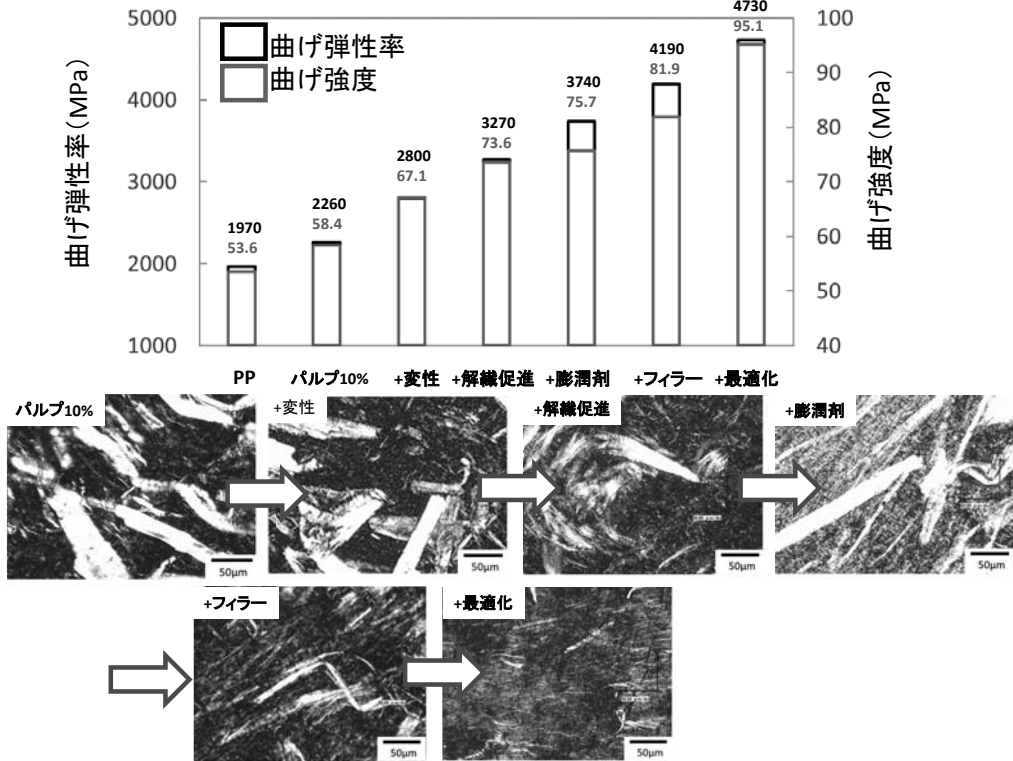


CNF良分散PPマトリックス材料-モルフォロジー

解繊促進成分内にセルロースが閉じ込められる



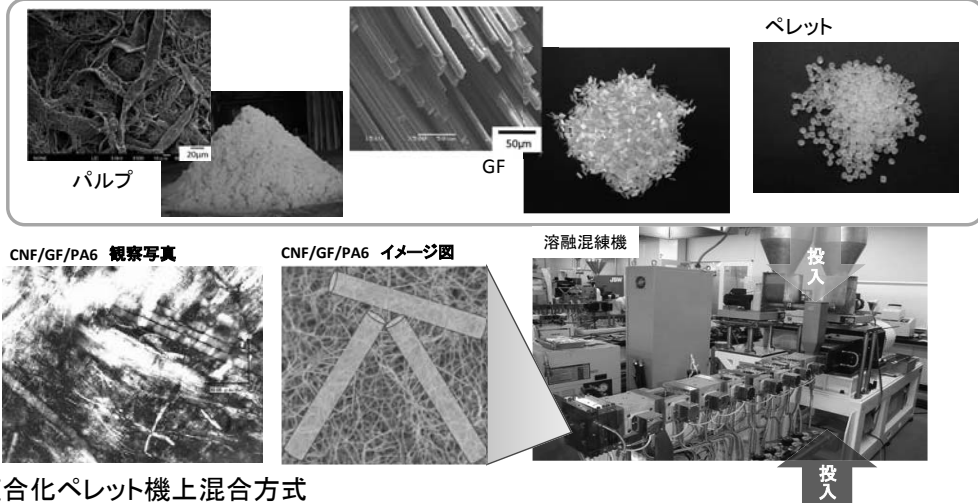
CNF良分散PPマトリックス材料-まとめ



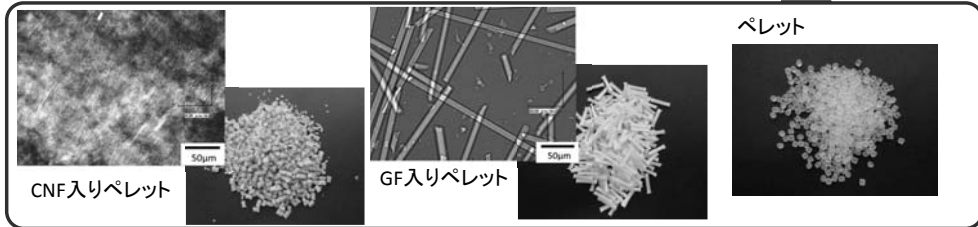
CNF/ガラス繊維ハイブリッド強化プラスチック 複合化手法

①GF熔融混合方式

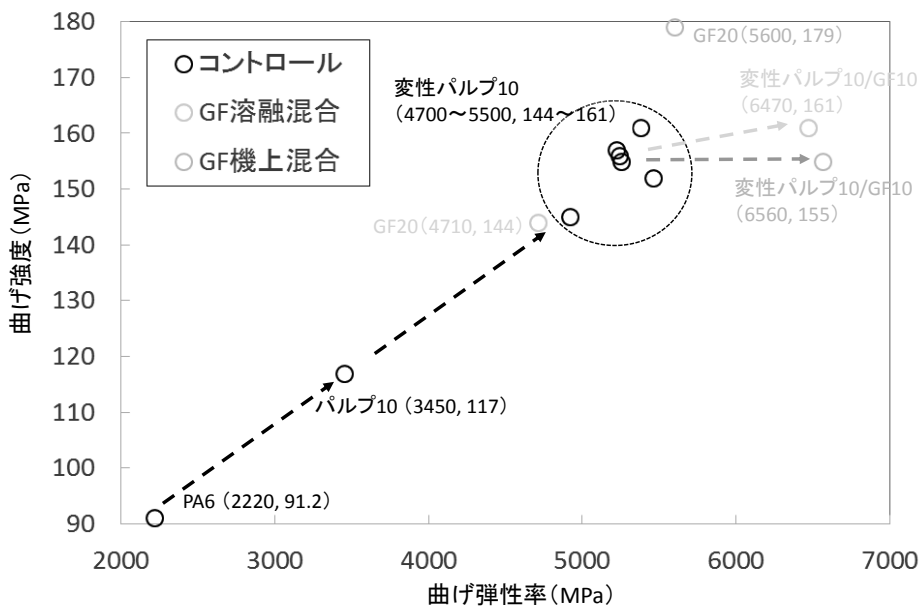
より実用的な性能を早期に実現しなければならない！



②複合化ペレット機上混合方式



セルロースナノファイバーとガラス繊維のハイブリッド材料ーポリアミド6マトリックス



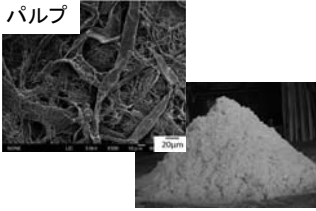
- ・CNF/GFハイブリッドにより、曲げ弾性率6.6GPa達成⇒パルプ種によっては、7GPa以上も可能。
- ・CNF/GFハイブリッドにより、曲げ強度161MPa達成。

セルロースナノファイバーとガラス繊維のハイブリッド材料ーポリアミド6マトリックス

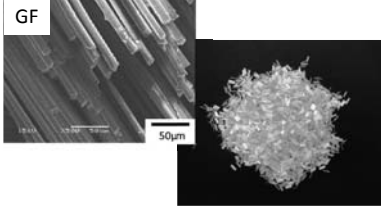
①GF溶解混合方式: 物性と密度の関係

①GF溶解混合方式

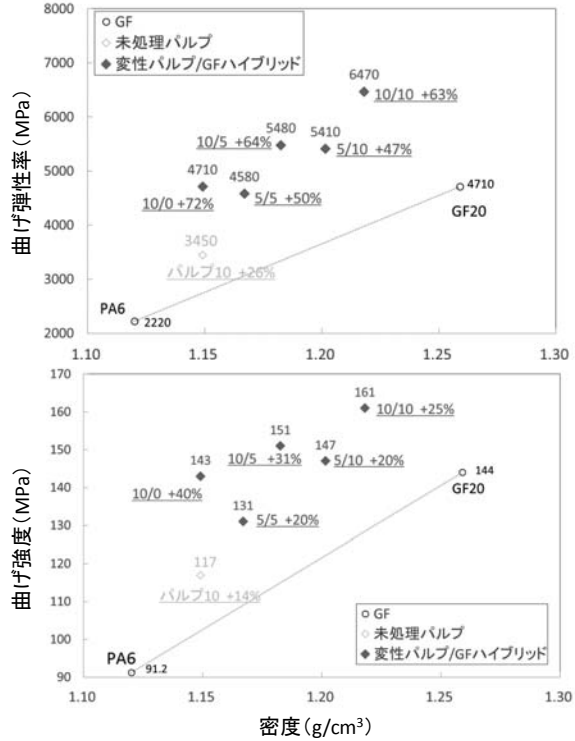
パルプ



GF



ペレット

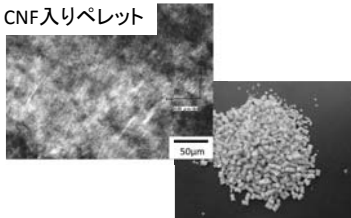


セルロースナノファイバーとガラス繊維のハイブリッド材料ーポリアミド6マトリックス

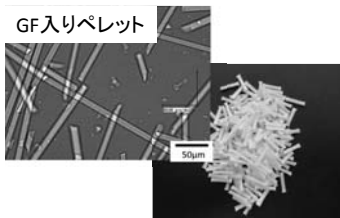
②複合化ペレット機上混合方式: 物性と密度の関係

②複合化ペレット機上混合方式

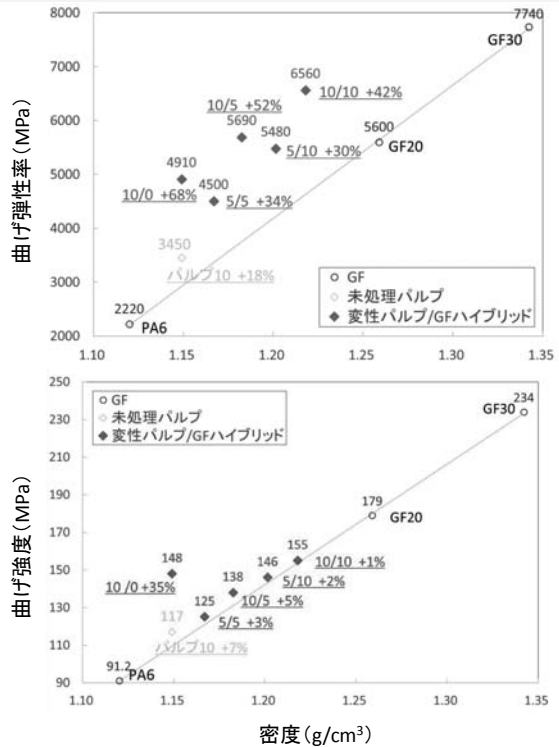
CNF入りペレット



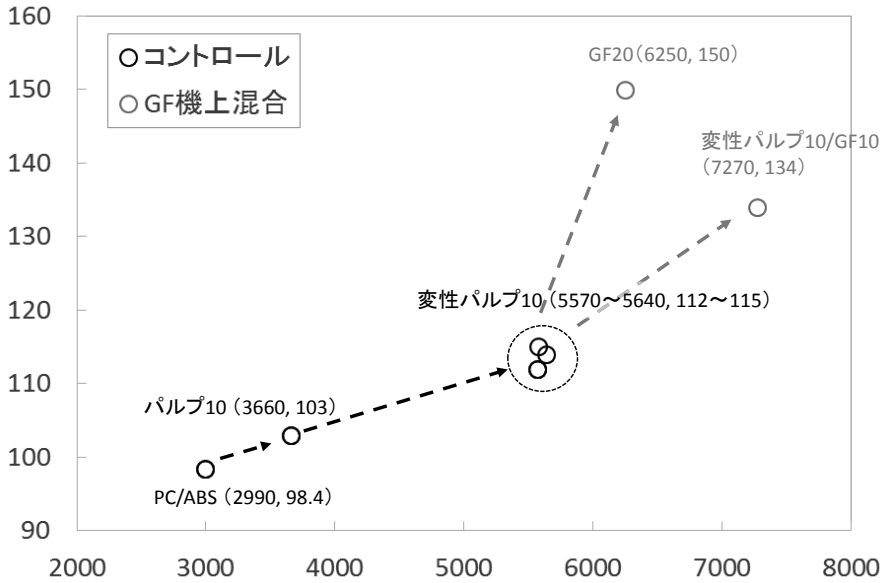
GF入りペレット



ペレット



セルロースナノファイバーとガラス繊維のハイブリッド材料－ポリカーボネート/ABSマトリックス

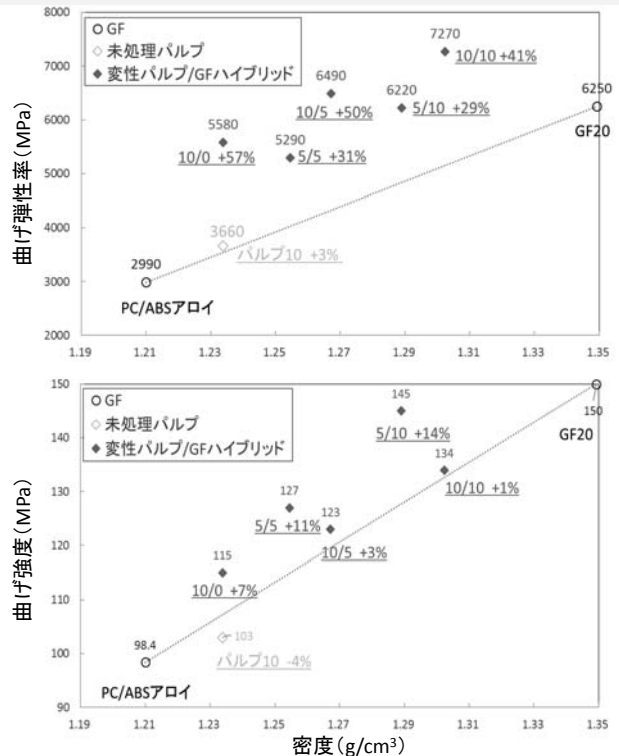
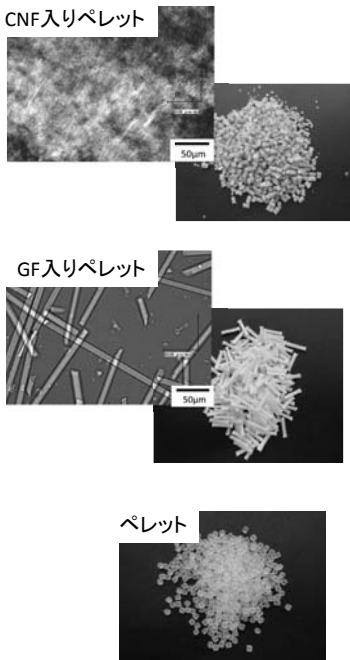


- ・CNF/GFハイブリッドにより、曲げ弾性率7.3GPa達成⇒パルプ種によっては、7.5GPa以上も可能。
- ・CNF/GFハイブリッドにより、曲げ強度134MPa達成。

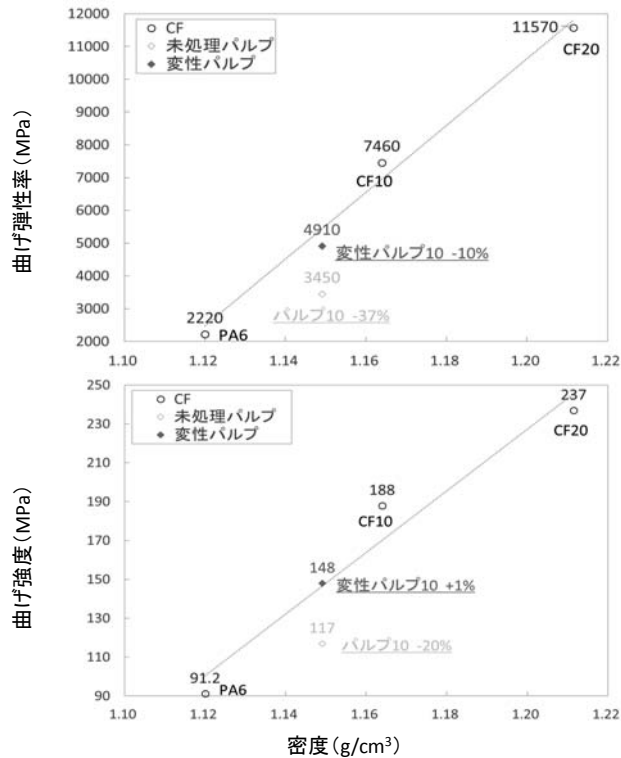
セルロースナノファイバーとガラス繊維のハイブリッド材料－PC/ABSマトリックス

②複合化ペレット機上混合方式：物性と密度の関係

②複合化ペレット機上混合方式



セルロースナノファイバーと炭素繊維の比較－PA6マトリックス



まとめ

・ポリプロピレン(PP)との複合化について

解繊技術-解繊促進成分利用

凝集抑制-セルロース膨潤剤利用

相乗効果-フィラー利用

⇒良好な物性を得ることに成功した。

今後は、プロセスの簡略化、さらなる物性向上を目指す。

・より実用的な性能を実現

－CNF/ガラス繊維ハイブリッド強化プラスチック

PA6, PC/ABSマトリックス, CFとの比較

⇒CNFの軽量・高強度を反映することができる。

CNF 強化熱可塑性樹脂材料の
加工性と発泡成形

(地独) 京都市産業技術研究所

伊藤 彰浩氏

CNF強化熱可塑性樹脂材料の 加工性と発泡成形

(地独)京都市産業技術研究所
伊藤 彰浩

セルロースナノファイバーを複合化すると、増粘するのか？

メルトフローレイト(MFR)

プラスチックの流動性を表す一般的な指標
値が大きいほど流動性が良い

・試験温度: 240°C
・荷重: 1.2kg

メルトフローレイト(MFR)

PA6(ベース樹脂)	変性CNF10%/PA6*
70 g/10min <small>(高分子量グレード 7 g/10min)</small>	0.5 g/10min以下 ~ 4g/10min

*製法により変化

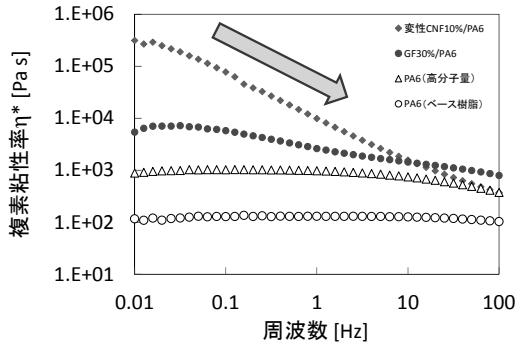
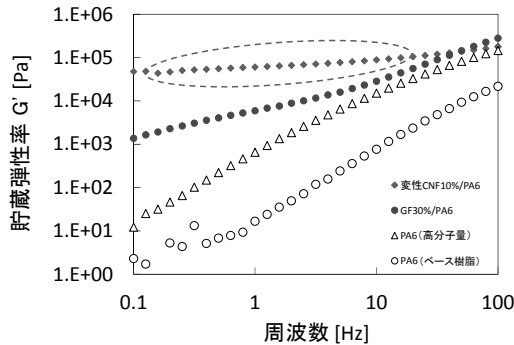
CNFを複合化することでMFRが大幅に低下

動的粘弾性測定



材料に微量のせん断変形を振動的に加えた時の応答を測定

・測定温度: 250°C
・ひずみ: 0.1%



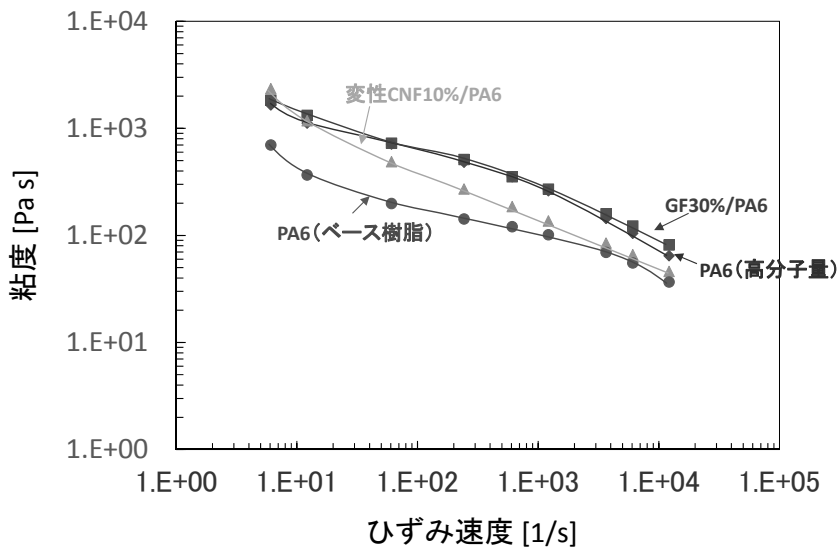
- ・CNFはネットワークを形成
- ・変性CNF/PA6の粘度(複素粘性率)はGFよりも速度依存性大

3

キャピラリーレオメータ

動的粘弾性よりもひずみ速度、ひずみ:大

測定温度: 260°C



- ・変性CNF/PA6はひずみ速度に対する粘度の傾きが大きい
- ・変性CNF10%/PA6は高速でPA6(ベース樹脂)に漸近

4

スパイラルフロー試験



成形品の流動長Lを計測

・ノズル温度: 250°C
 金型温度: 80°C
 流路厚み: 2mm
 射出時間: 3sec
 スクリュー回転数: 100rpm

材料	射出条件		計量		流動長
	射出圧力	射出速度	トルク	L	
	[MPa]	[mm/s]	[%]	[mm]	
PA6 (ベース樹脂)	10	10	9	188	
		50	10	188	
		100	10	188	
PA6 (高分子量)	10	10	23	24	
		50	20	27	
		100	21	27	
変性CNF10%/PA6	10	10	13	86	
		50	12	98	
		100	12	105	

CNF10%/PA6は...

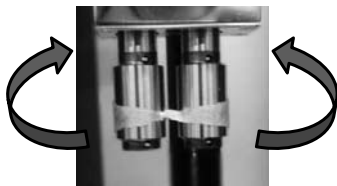
- ・射出速度が速い方が流動長は大きい
- ・PA6(高分子量)よりも計量トルクは低く流動長は長い、PA6(ベース樹脂)に近づく

5

伸長粘度

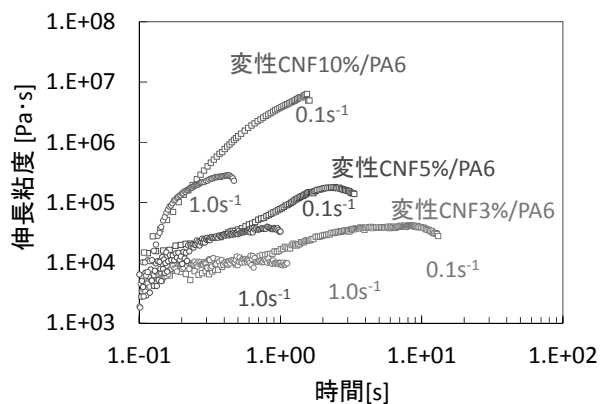
発泡やブロー、紡糸成形のしやすさと関連の高い伸長変形にともなう粘度

測定方法



フィルム伸長時のトルクを計測

測定温度: 240°C
 ひずみ速度: 0.1, 1.0 [1/s]
 サンプル形状: 短冊形シート
 (20mm × 10mm × 約0.5mmt)

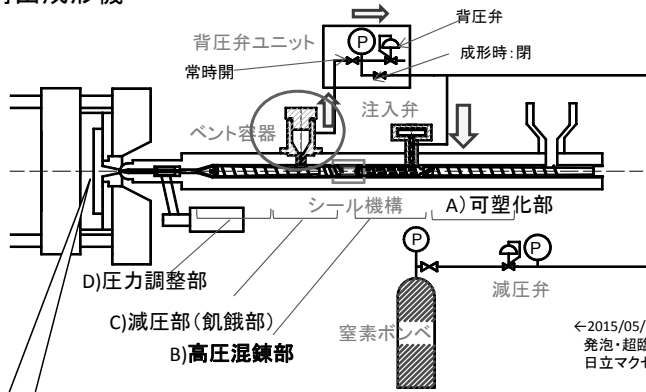


- ・CNF含有量の増加とともに伸長粘度の立ち上がりが急勾配化
 - ・ひずみ硬化性はない
- 低倍率発泡の気泡微細化に適切

6

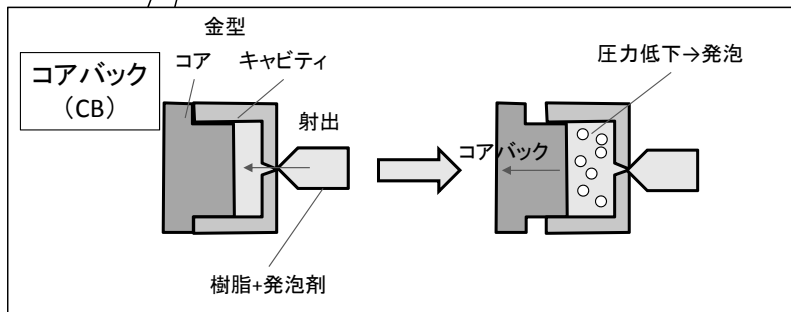
発泡射出成形

低圧発泡射出成形機



←2015/05/22 プラスチック成形加工学会
発泡・超臨界流体利用成形加工専門委員会
日立マクセル資料より

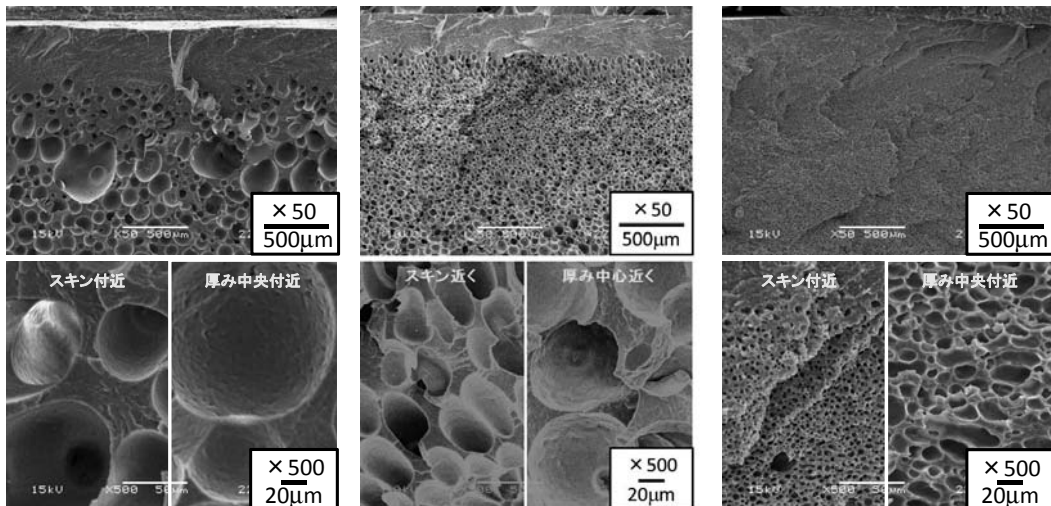
金型動作



7

気泡の微細化

コアバック2倍発泡



PA6(ベース樹脂)

PA6(高分子量)

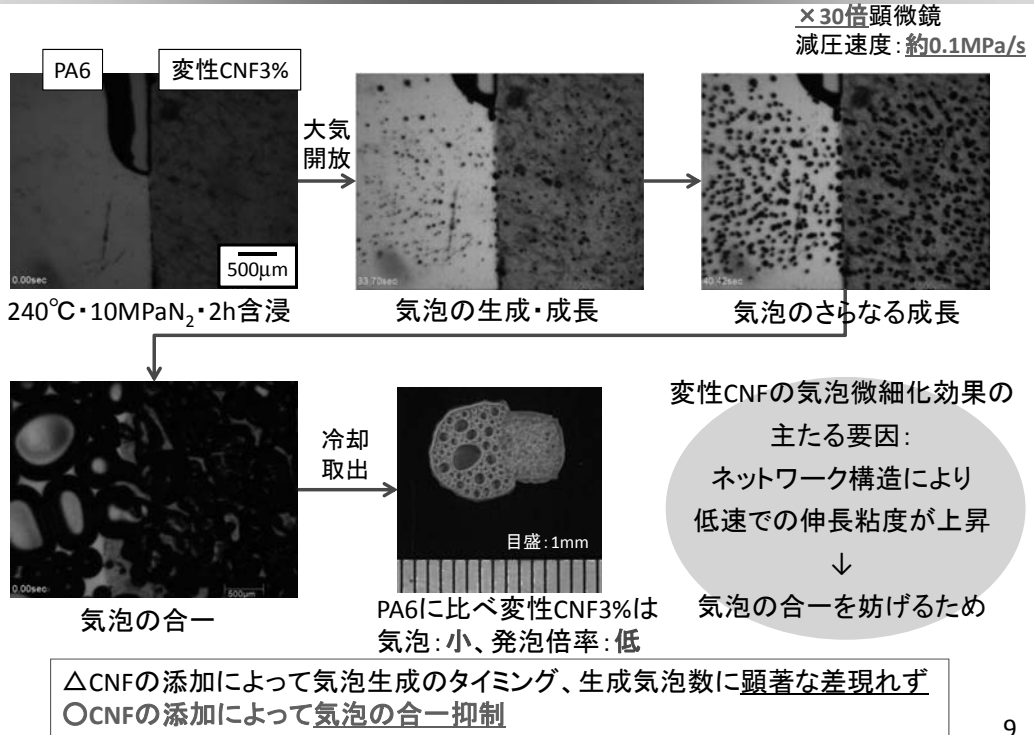
変性CNF10%/PA6

PA6を高分子化することでも気泡は微細化するが、

CNFを添加すると、より気泡微細化

8

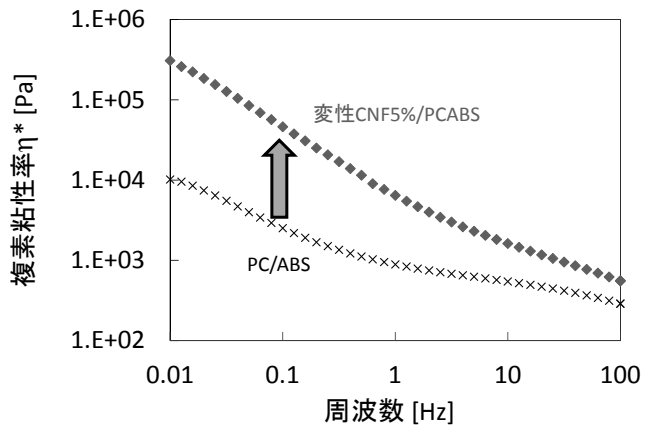
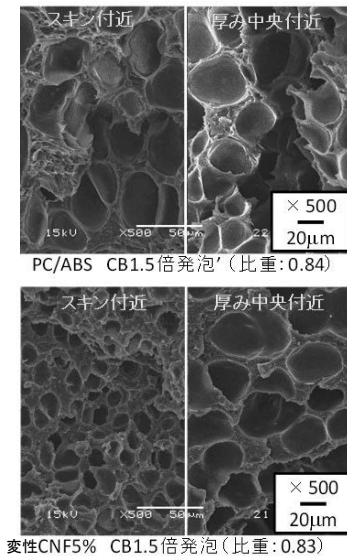
可視化実験 発泡メカニズム



9

他の樹脂系での事例

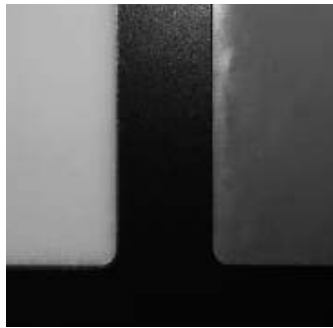
PC/ABS系



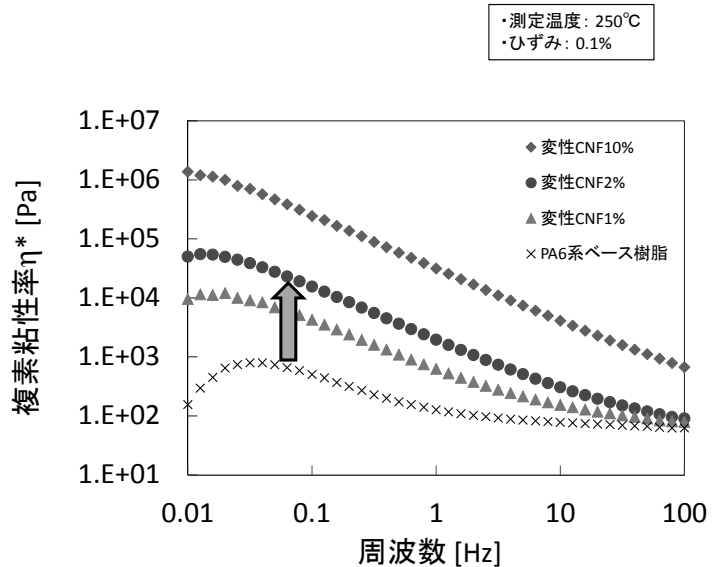
他の樹脂でも気泡微細化効果を確認

10

バリの低減



同一条件の発泡射出成形において
CNF2wt%の添加で
バリ低減



11

まとめ

- ・CNF強化熱可塑性樹脂は低速では高い熔融粘度を示す。
一方、高速ではベース樹脂の粘度に漸近する。
- ・CNF添加量が増加すると、伸長粘度の立ち上がりが急になる。ひずみ硬化性は確認できなかった。
- ・発泡射出成形において、ベース樹脂を高分子量化することで気泡を微細化することが出来るが、同時に射出の計量トルクや射出圧が増加する。一方、CNFの添加は、低い計量トルク・射出圧を保ちつつ気泡を微細化させる効果がある。
- ・PA6系におけるCNF添加による気泡微細化のメカニズムとしては、低変形速度における増粘による気泡合一抑制による効果が大い。
- ・CNF強化熱可塑性樹脂はバリの低減にも有効である。

12

CNF 強化樹脂の実証設備稼働状況

日本製紙（株）

佐々木 健一郎氏



2018.2.27
第365回 生存圏シンポジウム
Nanocellulose Symposium 2018
「CNF材料を俯瞰する -原材料から自動車まで-」

CNF強化樹脂の実証設備稼働状況

日本製紙株式会社
佐々木健一郎

木とともに未来を拓く



当社グループの概要－事業分野

木質資源を活かした多彩な製品・サービスを展開しながら
事業構造の転換を図っている

新聞・印刷用紙



包装用紙・産業用紙



板紙



家庭紙・ヘルスケア



ケミカル



紙パック



木材・建材



エネルギー



CNF開発および製造拠点



開発の経緯

1. 京大・矢野教授をリーダーとするNEDOプロジェクトに参画 (2007～)
2. NEDO非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発
(通称:NEDO非可食プロジェクト (2013.9～現在))

「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」に参画

メンバー: 京都大学、王子ホールディングス、日本製紙、
星光PMC、京都市産業技術研究所

再委託先: 4社

アドバイザー: 15社

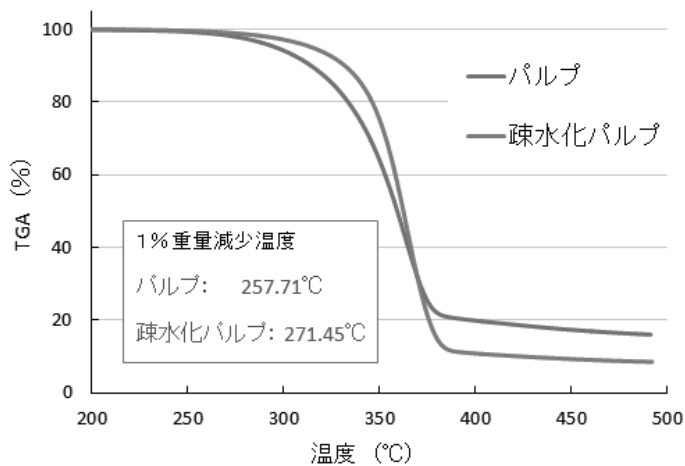
3. 実証設備建設に向けた取り組み (2016.7～)
4. 実証設備完成・お披露目 (2017.7)、以後稼働

CNF強化樹脂の製造方法

- 樹脂との親和性を付与した疎水化パルプを、解繊と同時に樹脂に溶解混合する、京都プロセス(NEDOプロジェクトで開発)をベースとした製造法



疎水化パルプの耐熱性

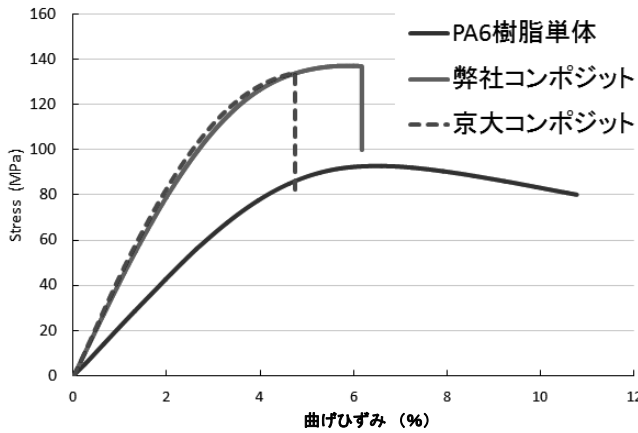


- 疎水化により耐熱性が向上
- 270°Cぐらいまで安定(ナイロンなどの高温成形にも対応)



CNF強化樹脂の強度特性

■ 曲げ試験結果 -10%CNF/PA6-



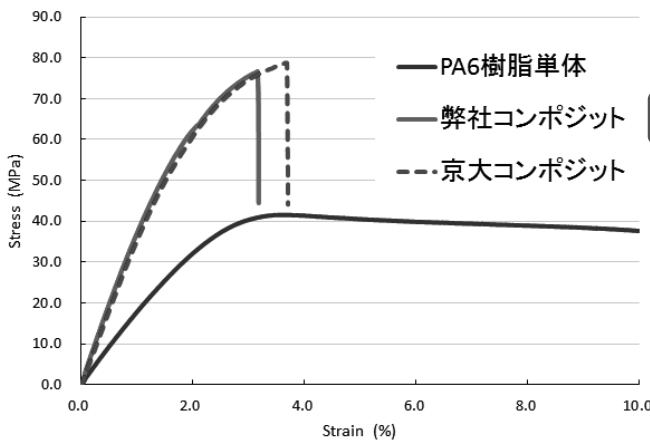
京大品と同等

	曲げ特性		Izod衝撃強度(KJ/m2)	
	弾性率(GPa)	強度(MPa)	2.75J-N	5.5J-R
弊社コンポジット	4.27	137	2.24	25.2
京大コンポジット	4.61	134	2.06	16.9
PA6樹脂単体	2.22	91.2	3.13	162



CNF強化樹脂の強度特性

■ 引張試験結果 -10%CNF/PA6-



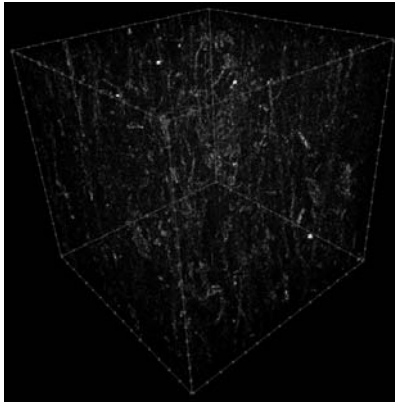
京大品と同等

引張特性	PA樹脂単体	弊社コンポジット	京大コンポジット
引張弾性率(GPa)	1.7	4.15	3.45
引張強度(MPa)	41.6	76.8	79.7
伸び(%)	>100	3.23	4.1
繊維率(%)		10.9	9.7

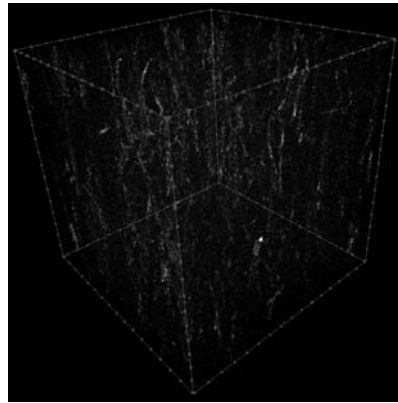
コンポジット中のCNF観察

■ X線CT画像(分解能720nm)

・弊社コンポジット



・京大コンポジット

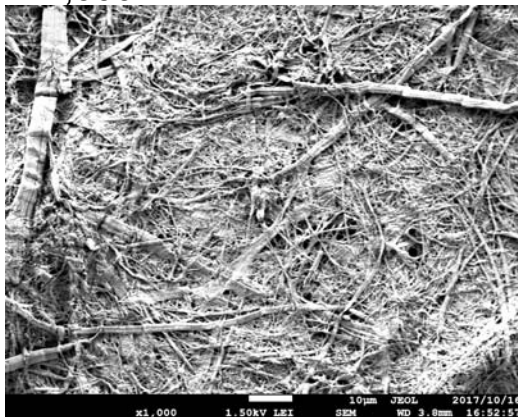


解繊性は同程度だと思われる

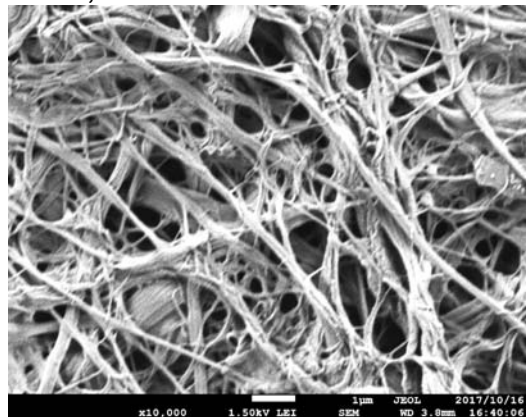
コンポジット中のCNF観察

■ SEM写真(樹脂を抽出除去後撮影)

× 1,000



× 10,000



200~300nmの幅のCNFが主体となる

まとめ

- PA6樹脂に関して、パルプの疎水化から一貫製造を行い、京大品と同等のコンポジットを製造する技術を確立した。今後はPP樹脂への展開を、NEDOプロジェクトでの技術を活用して検討する
- 2017年7月に実証設備を完成、稼働を開始し、同年12月より本格的なサンプル提供を開始した
- 弊社の実証設備では、年間10トン以上のCNF強化樹脂を製造することが可能である

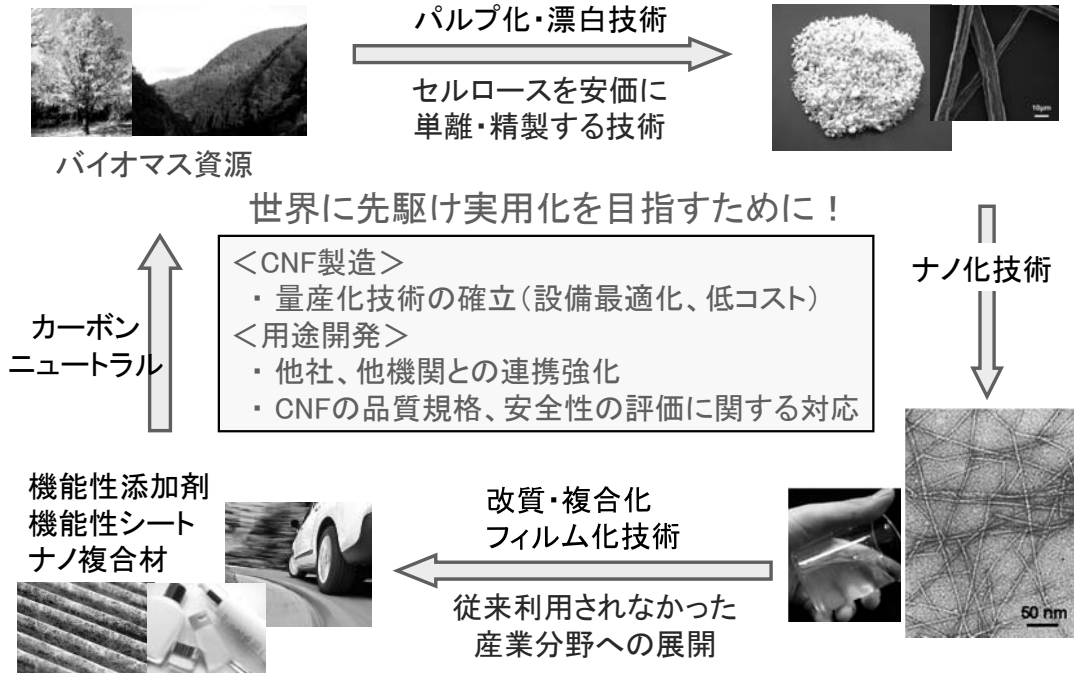


成形品例



成形品例

今後の展開—早期実用化を目指して



プロジェクトの概要と進捗
(国研) 産業総合技術研究所
梶原 秀夫氏

セルロースナノファイバー(CNF)安全性評価手法の開発

プロジェクトの概要と進捗

2018年2月27日

産業技術総合研究所 梶原秀夫

研究開発の背景

- ・CNFの実用化や普及を加速させるためには、CNFの安全性の評価が求められる
- ・CNFは天然由来の新たなナノ材料であり、CNFの有害性試験手法及び排出・暴露評価手法は未確立である
- ・これまでカーボンナノチューブ(CNT)などのナノ材料については有害性評価、暴露評価手法の開発が行われてきた

従来のナノ材料とCNFとの違い→新たな開発要素・課題

- ・特有の粘性(スラリー状)
- ・物理化学特性の多様性(表面修飾、不純物、解織状態)
- ・熱安定性の低さ
- ・低吸光度
- ・生物(植物)起源
- ・分解性(糖を生成)
- ・高分散性(細さ)
- ・消費者製品用途への利用拡大が予想

従来の評価手法では
対応が難しい

新たな手法を開発

目的

本プロジェクト

CNFの有害性試験手法、排出・暴露評価手法の確立

事業者
安全性評価が実施可能

本PJにおける安全性評価

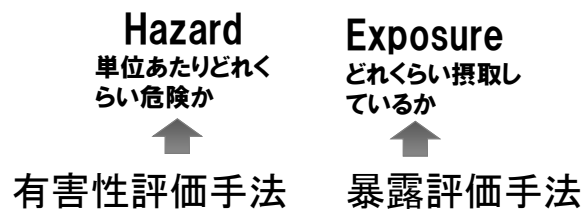
安全とは

「受け入れられないリスクがないこと」

(ISO/IEC “Guide 51, Safety aspects – Guidelines for their inclusion in standards”)

化学物質のリスク評価

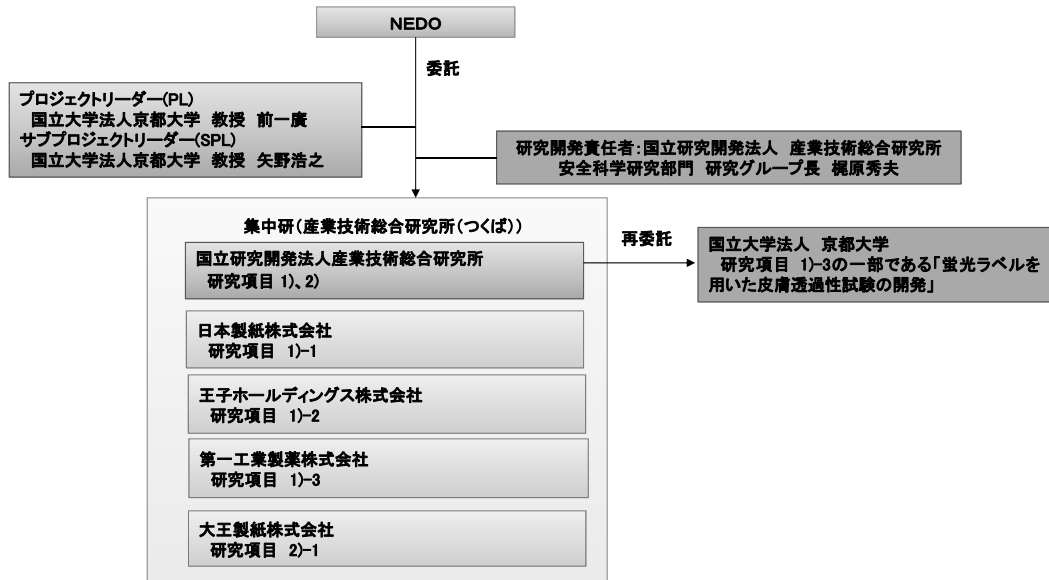
リスク = 有害性 × 暴露量



研究項目

- 1) CNFの分析及び有害性試験手法の開発
 - 1)-1 CNFの検出・定量手法の開発(産総研、日本製紙)
 - 1)-2 CNFの気管内投与手法の開発(産総研、王子HD)
 - 1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発(産総研、第一工業製薬、京大)
- 2) CNFの排出・暴露評価手法の開発
 - 2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積(産総研、大王製紙)
 - 2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ(産総研)

実施体制



対象CNFについて

表面改質CNF

TEMPO酸化CNF

日本製紙、第一工業製薬、東京大

幅3-4nmのマイクロフィブリル カルボキシル基

リン酸エステル化CNF

王子HD

幅3-4nmのマイクロフィブリル、リン酸基

物理解織CNF

物理解織によるCNF

大王製紙、中越パルプ工業、スギノマシン

幅>10nm、絡み合い

リグノCNF複合材

京都大、星光PMC

応用製品の排出・暴露評価の対象
研究項目 2)

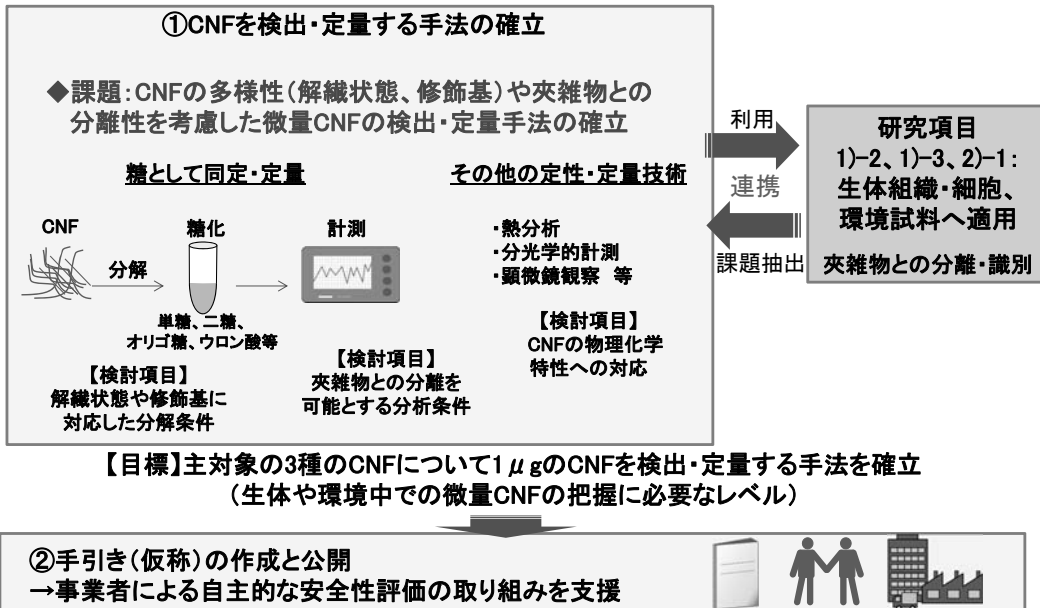
多様なCNFの中から代表的な3種を主対象

研究項目 1)、2)

「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」拠点と連携し、試料の提供を受け、評価結果情報を提供する

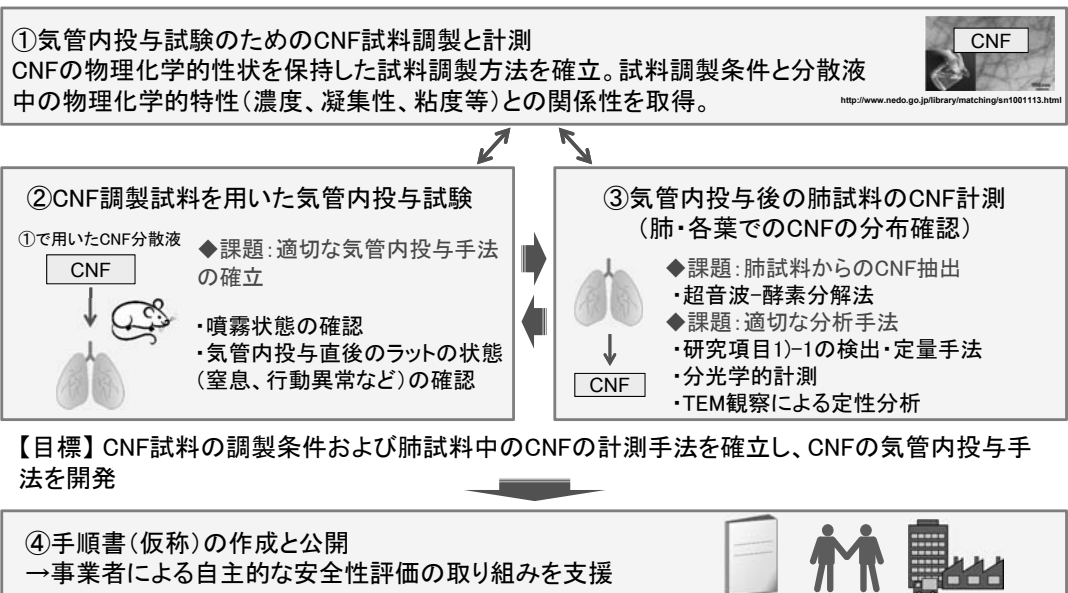
研究開発の内容 1)-1 CNFの検出・定量手法の開発

産総研、日本製紙



1)-2 CNFの気管内投与手法の開発

産総研、
王子HD(①、④のみ)



④手順書(仮称)の作成と公開
→事業者による自主的な安全性評価の取り組みを支援

■ CNFの動物試験に関する論文報告(2017)

マウス咽頭吸入試験

Mutagenesis, 2017, 32, 23-31
doi:10.1093/mutage/gew035
Original Manuscript
Advance Access publication 28 July 2016

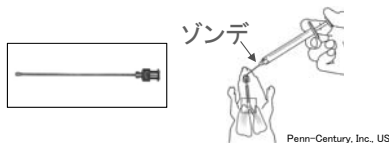


Genotoxic and inflammatory effects of nanofibrillated cellulose in murine lungs

Julia Catalán^{1,2*}, Elina Rydman³, Kukka Almonen⁴, Kati Susanna Hannukainen⁵, Satu Suhonen⁶, Eeva Vanhalo⁷, Carlos Moreno⁸, Valérie Meyer⁹, Denilson da Silva Perez⁹, Asko Sneek¹⁰, Ulla Forstström¹¹, Casper Højgaard¹², Martin Willemoes¹³, Jacob R. Winther¹⁴, Ulla Vogel¹⁵, Henrik Wolff¹⁶, Harri Alerius¹⁷, Kai M. Seveläinen¹⁸ and Hannu Norppa¹⁹

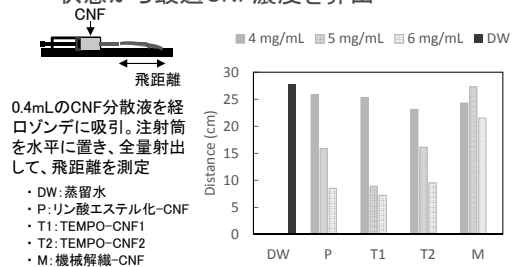
CNFの有害性評価に関する論文は出始めているが、吸入毒性評価の動物試験については報告が少ない。まずは適切な手法開発が必要。

■ ラット気管内投与では、経ロゾンデを使用



- 主要な動物委託試験会社で、活用されている。
- 産総研等が実施している経済産業省委託事業「ナノ材料気管内投与試験法等の国際標準化に関する調査」(H28~H29)で使用されている。

■ 経ロゾンデからのCNF分散液の射出状態から最適CNF濃度を算出



最高用量の最適CNF濃度は、4mg/mL と考える(用量: 約5.0mg/kg-Ratに相当)

1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発

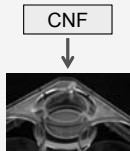
産総研、第一工業製薬、京大

① CNF試料調製条件と分散液中の粘度等の物理化学的特性との関係性を取得



<http://www.nedo.go.jp/library/matching/sn1001113.html>

② 皮膚細胞モデルの確立

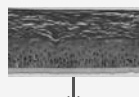


- ◆ 課題: 3次元培養ヒト皮膚モデル間でのCNF透過性等の差異
- ◆ 課題: ヒト皮膚モデルの培養条件の検討

- CNF皮膚透過性試験に適した3次元培養ヒト皮膚モデルの選択
- 高機能人工合成膜を利用したCNF透過性試験

③ 皮膚細胞モデルにおけるCNF検出手法の開発

(皮膚細胞モデル断面)



- ◆ 課題: CNF微量分析
- 研究項目1)-1)の検出・定量手法
- 分光学的計測
- TEM観察による定性分析
- 蛍光ラベル(京大・再委託)

【目標】皮膚細胞モデルにおけるCNF検出手法を確立し、皮膚透過性試験手法を開発

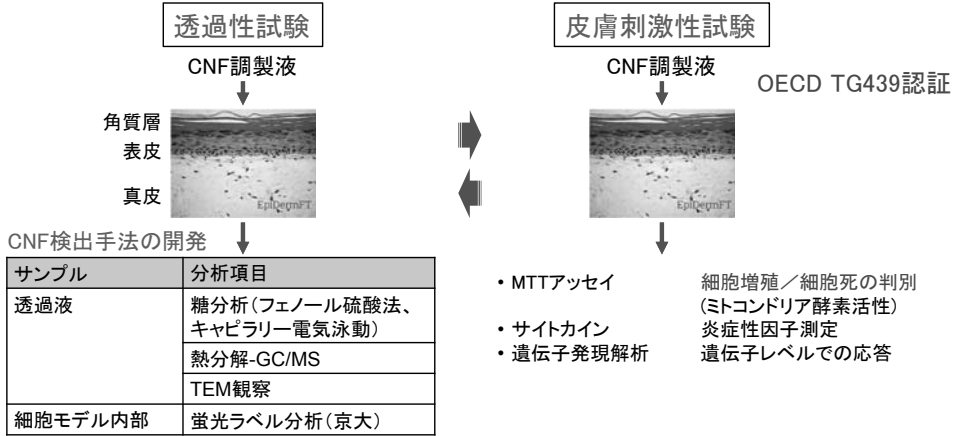
④ 手順書(仮称)の作成と公開

→ 事業者による自主的な安全性評価の取り組みを支援



3次元培養ヒト皮膚モデルを用いた皮膚透過性試験手法の確立

販売 **KIKURABO** EpiDermFT™
 製造元 **MatTek CORPORATION**
 ■ヒト皮膚表皮構造に類似し、多層化し高度に分化した3次元構造
 ■ヒト皮膚と類似の細胞間脂質の脂質組成を持つ。

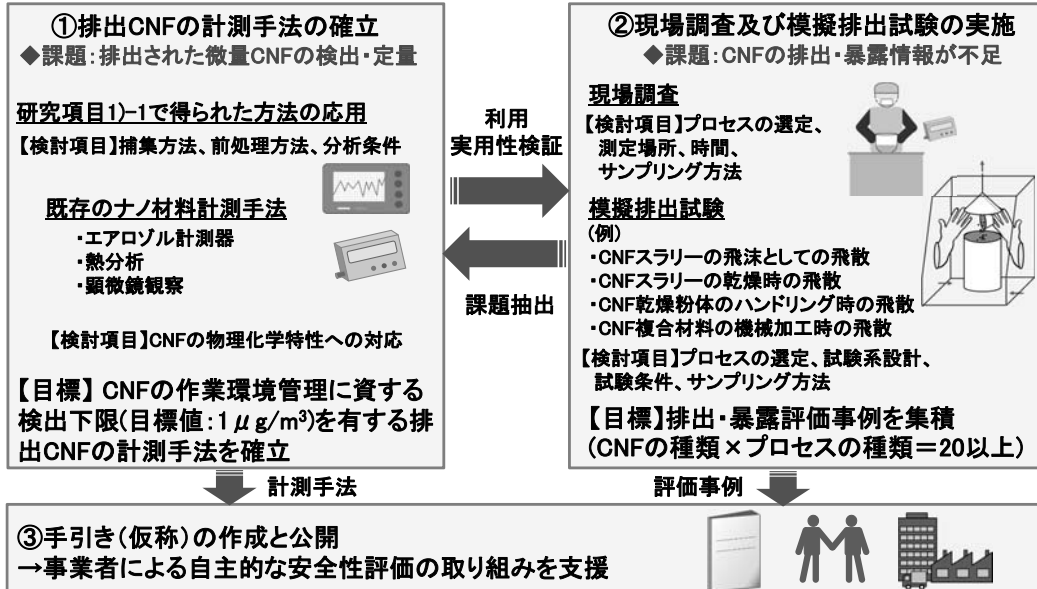


両試験の試験結果を相互比較しながら、皮膚透過性試験手法を開発

研究開発の内容

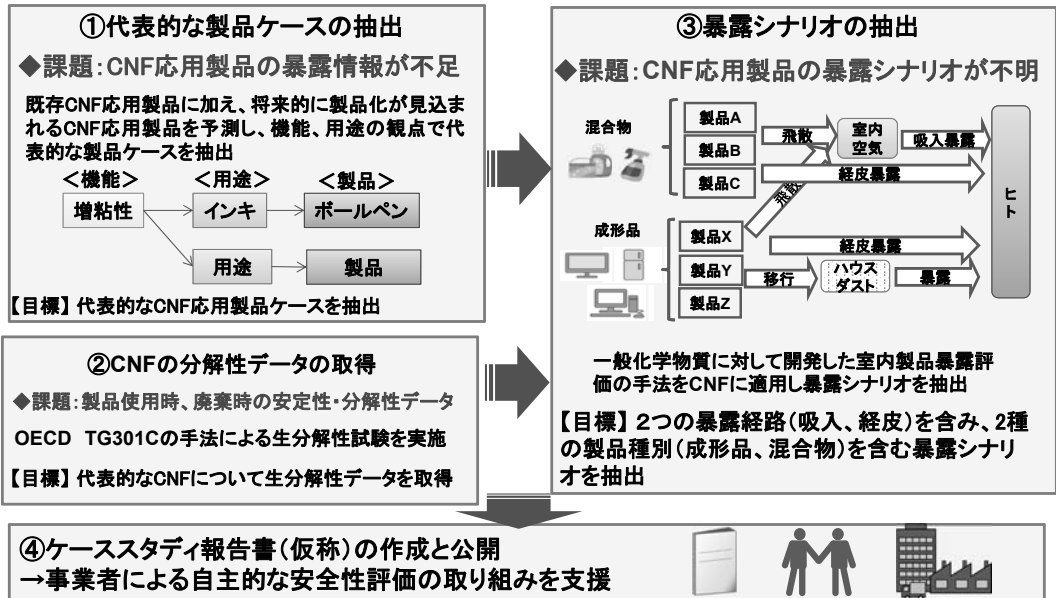
2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積

産総研、大王製紙



研究開発の内容 2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ

産総研



CNF分解性データの取得

【試料】

- ◆ TEMPO-CNF(レオクリスタ、第一工業製薬、防腐剤無し)
 - ◆ 高純度セルロース粉末(Avicel PH101、SIGMA-ALDRICH)
- ナノセルロースファイバーと非ナノセルロースとしてのセルロース粉末を同時に試験し、結果の比較を行う

【方法】

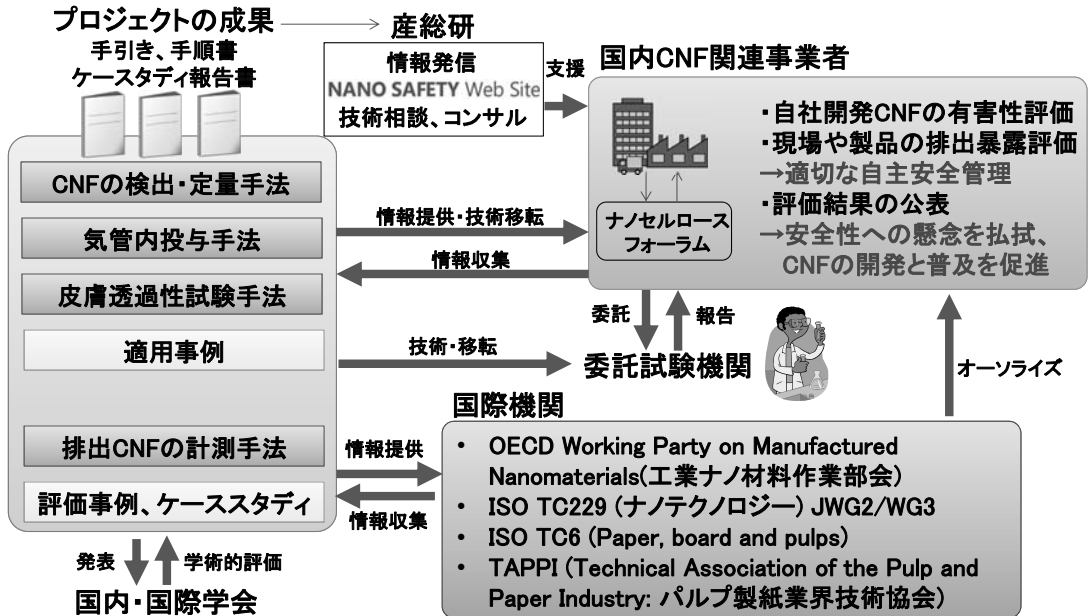
- ◆ OECD TG 301C法(化審法と同一、標準的な生分解度測定手法)
- ◆ 標準活性汚泥による28日間の分解試験
- ◆ 留意点: 冷蔵輸送(腐敗防止)、十分な攪拌(分散性の保持)

各試料の生分解度試験結果

	分解度			
	サンプル1	サンプル2	サンプル3	平均
TEMPO-CNF(レオクリスタ)	99%	98%	103%	100%
高純度セルロース粉末(Avicel)	86%	97%	90%	91%

- 両試料ともに良好な分解性を示した
- TEMPO-CNFの分解性はセルロース粉末よりも高い

実用化のインパクト・波及効果



本研究開発は、NEDO「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」／「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」／CNF安全性評価手法の開発」事業によるものです

ご清聴ありがとうございました

検出分析と暴露評価
(国研) 産業総合技術研究所
小倉 勇氏

セルロースナノファイバー(CNF) 安全性評価手法の開発

「検出分析と暴露評価」

2018年2月27日

(国研)産業技術総合研究所 小倉 勇

本研究開発は、NEDO「非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発／研究開発項目②
「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」／「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」／CNF安全性評価手法の開発」事業によるものです。

研究項目

1) CNFの分析及び有害性試験手法の開発

1)-1 CNFの検出・定量手法の開発(産総研、日本製紙)

1)-2 CNFの気管内投与手法の開発(産総研、王子HD)

1)-3 CNFの皮膚透過性試験手法の開発(産総研、第一工業製薬、京大)

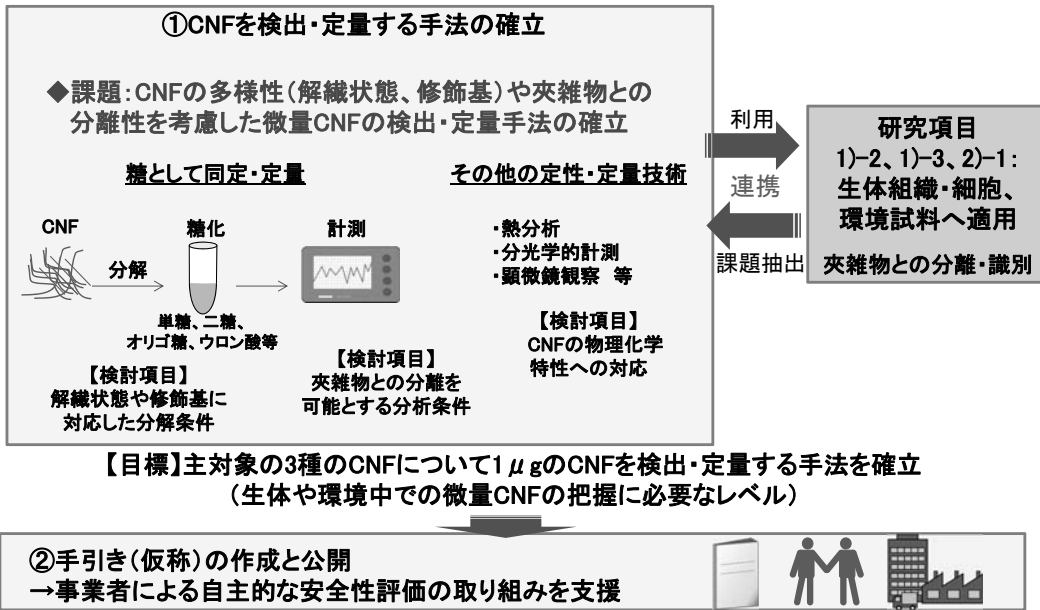
2) CNFの排出・暴露評価手法の開発

2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積
(産総研、大王製紙)

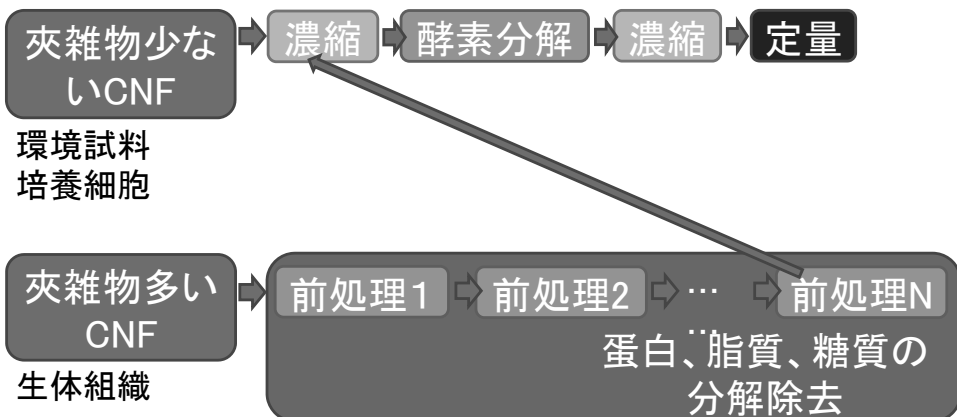
2)-2 CNF応用製品に対する暴露シナリオによるケーススタディ(産総研)

研究開発の内容 1)-1 CNFの検出・定量手法の開発

産総研、日本製紙

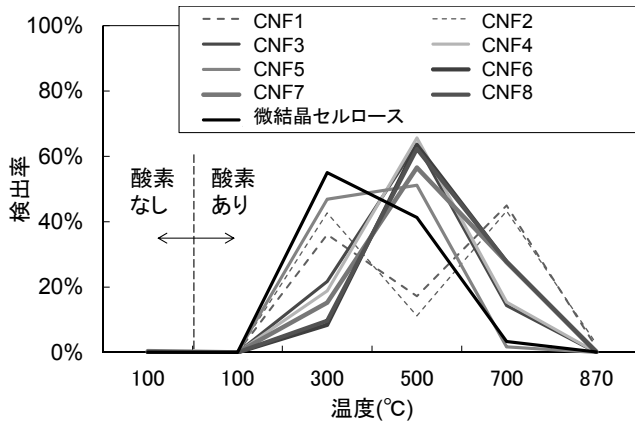


糖として同定・定量



熱分析(炭素分析)によるCNFの定量

昇温して酸化・分解した炭素成分を水素炎イオン化検出器で定量



$$\frac{\text{検出炭素量}}{\text{乾燥時の質量} \times \text{炭素含有率}}$$

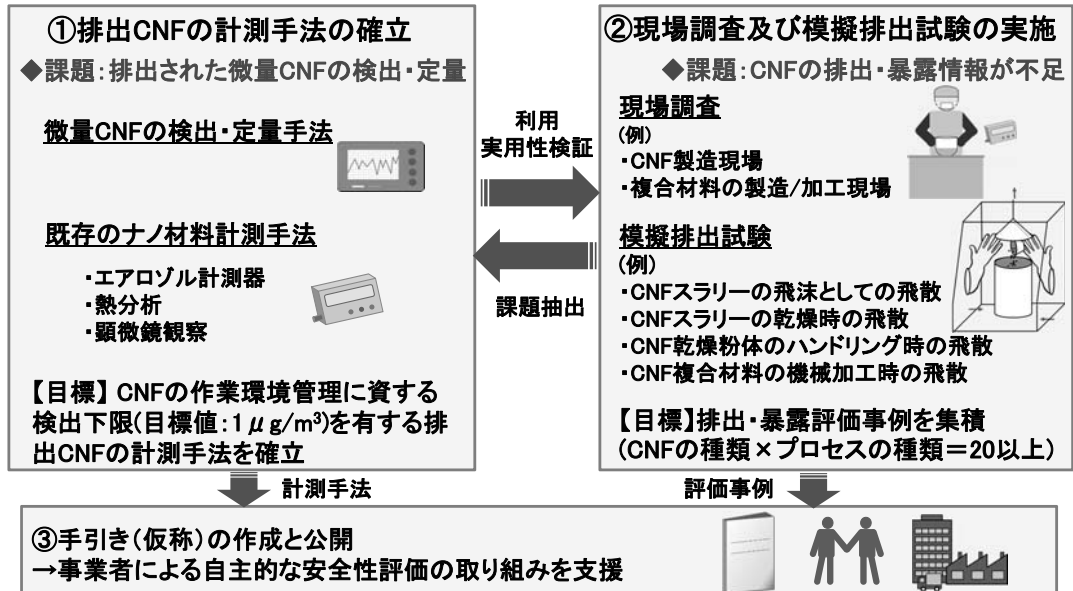
	検出比(%)
CNF1	84±1
CNF2	84±2
CNF3	89±2
CNF4	88±1
CNF5	99±1
CNF6	88±7
CNF7	90±2
CNF8	90±1
微結晶セルロース	93±3

夾雑物がない状態では、微量CNF(1 µg程度)の定量が可能

研究開発の内容

2)-1 排出CNFの計測手法の確立及び排出・暴露評価事例の集積

産総研、大王製紙



主要な暴露シナリオ

Table 4 Top-ranking scenarios for CN in NANO LCRA

Scenario number	Scenario description	Life cycle stage	Potential hazards	Receptor	Exposure pathway	Potential hazard	Potential magnitude	Likelihood	Frequency	Overall rank
A.1.2	Processed material is dried and then accidentally inhaled by a facility employee	Production	Inhalation contact with CN particles	Occupational	Inhalation	3	3	2	3	11
A.1.4	Application of dry nano cellulose to create film product, contacting facility employees via inhalation	Manufacturing	Inhalation contact with CN particles	Occupational	Inhalation	3	3	2	3	11
A.1.7	Mixing dry CN material with other materials to manufacture a product and powder inhaled by employee	Manufacturing	Inhalation contact with CN particles	Occupational	Inhalation	3	3	2	3	11
C.1.5	Facility employee contacts CN particles, incidental inhalation with airborne CN particles	Manufacturing	Inhalation contact with CN particles	Occupational	Inhalation	3	3	2	3	11
E.5.1	Release to environment via waste water	Post-consumer/end-of-life	Physical impacts on receiving waters	Environmental	Environmental	2	2	3	3	10
E.5.2	Degradation in landfill	Post-consumer/end-of-life	Degradation of CN particles	Environmental	Environmental	2	2	2	3	9
A.1.5	Stored CN becomes unstable and explodes	Manufacturing	CN particles/energetic release	Occupational	Direct contact	3	3	2	1	9
A.4.1	Paper shredded at a recycling facility (dry); accidental contact with facility employees via inhalation	Post-consumer/end-of-life	Inhalation of CN particles and matrix	Occupational	Inhalation	2	2	2	3	9
B.5.1	Material disposed of in landfill to biodegrade; intentional contact with environment	Post-consumer/end-of-life	Environmental contact with CN particles	Environmental	Environmental	1	2	3	3	9
C.3.3	Spray application, accidental inhalation	Application/use	Inhalation of wet CN in matrix	Consumer	Inhalation	2	3	2	2	9
B.3.1	Migration to food; ingestion of CN particles by consumer	Application/use	Ingestion of CN particles in matrix	Consumer	Ingestion	2	2	2	3	9
E.1.5	Mixing wet CN material with other materials to create product	Manufacturing	Dermal contact with CN particles	Occupational	Dermal	1	3	2	3	9
E.3.2	Cosmetics application to consumer skin	Application/use	Inhalation of CN in matrix as a powder	Consumer	Inhalation	2	2	2	3	9

Shatkin et al (2015)

主要な暴露シナリオ

E.4.1	Wash into residential sewer system	Post-consumer/end-of-life	Degradation of CN particles	Environmental	Environmental	2	2	2	3	9
A.1.1	Accidental acid spill during production, on the production floor, accidental dermal contact with facility employees	Production	Acid	Occupational	Dermal	3	3	1	1	8
A.4.2	Paper pulped at a recycling facility (wet); accidental dermal contact with facility employees	Post-consumer/end-of-life	Dermal contact with CN particles in matrix	Occupational	Dermal	2	1	2	3	8
B.1.4	Production of coating using liquid CN, contacting facility employees via inhalation	Manufacturing	CN particles in the lungs, becoming wet and potential internal exposure	Occupational	Inhalation	2	2	2	2	8
B.4.2	Discarded with petroleum-based plastic material and sent to a recycling center, processed as plastic and product particles inhaled by facility employees	Post-consumer/end-of-life	Inhalation of CN particles in matrix	Occupational	Inhalation	2	2	2	2	8

Table 4 (continued)

Scenario number	Scenario description	Life cycle stage	Potential hazards	Receptor	Exposure pathway	Potential hazard	Potential magnitude	Likelihood	Frequency	Overall rank
C.4.3	Building fire	Post-consumer/end-of-life	Combusted material, smoke/emissions containing CN or vapor from combusted CN	Occupational	Inhalation	2	3	2	1	8
D.5.1	Longevity of biodegradable product	Post-consumer/end-of-life	Degradation of CN particles	Environmental	Environmental	2	2	2	2	8
C.3.4	Kid eating wet paint or dry chips/dust	Application/use	Ingestion of wet CN in matrix	Consumer	Ingestion	2	2	2	2	8
D.4.1	Deconstruction/demolition, airborne dust/particles inhaled by workers	Post-consumer/end-of-life	Inhale airborne dry CN particles	Occupational	Inhalation	2	2	2	2	8

Shatkin et al (2015)

ランクの高い暴露シナリオの中で、吸入暴露シナリオが多い。
上位4シナリオは乾燥粉体の吸入暴露。

CNF及びCNCの排出・暴露評価の現状

- ・エアロゾル計測器や顕微鏡観察を利用した簡易な評価事例が数例のみ。
- ・微量CNFの検出・定量手段が確立していない。

CNC: セルロースナノクリスタル

参考: ナノ材料の飛散が起こりやすい工程

- ・ナノ材料を乾燥状態で取り扱う工程で飛散が起こりやすい。
回収、袋詰め、移し替え、投入、混合、乾燥、メンテナンス、清掃など
- ・その他としては、掃除機の使用により、排気ガスと一緒にナノ材料が排出された例がある。
- ・多くの場合、ナノ材料はサブミクロンからミクロンサイズの凝集状態で飛散している。
- ・溶液の状態であっても、超音波攪拌のように液滴の飛散が起こるようなプロセスでは、ナノ材料の飛散が起こりうることで報告されている。
- ・一般の粉塵と同様に、囲い込み、局所排気装置、保護具、フィルターなどはナノ材料においても有効である。

CNF乾燥粉体の移し替え模擬

概要

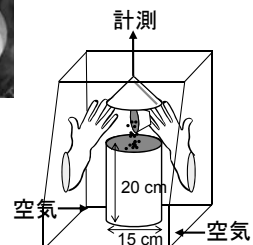
CNF乾燥粉体のハンドリングの模擬として、
 「CNF乾燥粉体の移し替え(粉体の落下、注ぎ込み)」の模擬を実施
 関連するプロセス: 袋詰め、小分け、分取、投入、混合

目的

CNFの飛散性(量、サイズ、形態)の把握
 CNFのタイプによる飛散性の違いの把握
 飛散CNFの計測手法の検討(エアロゾル計測器、電子顕微鏡観察等)

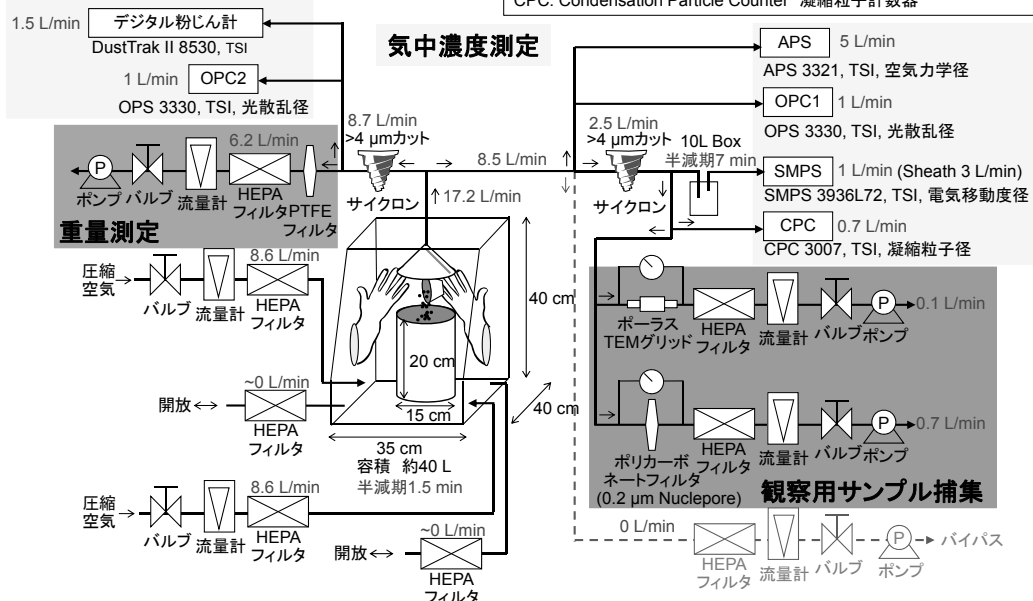
試験手順

- 約30または100 cm³の乾燥粉体を
- ①落下 (小→大)
 - ②注ぎ込み (大→小)
- 5分毎に移し替えを繰り返す(①⇔②)×3セット



模擬試験の試験系

APS: Aerodynamic Particle Sizer 空気力学的粒径分布測定器
 OPC: Optical Particle Counter 光散乱式粒子計数器
 SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer 走査型移動度粒径分布測定器
 CPC: Condensation Particle Counter 凝縮粒子計数器



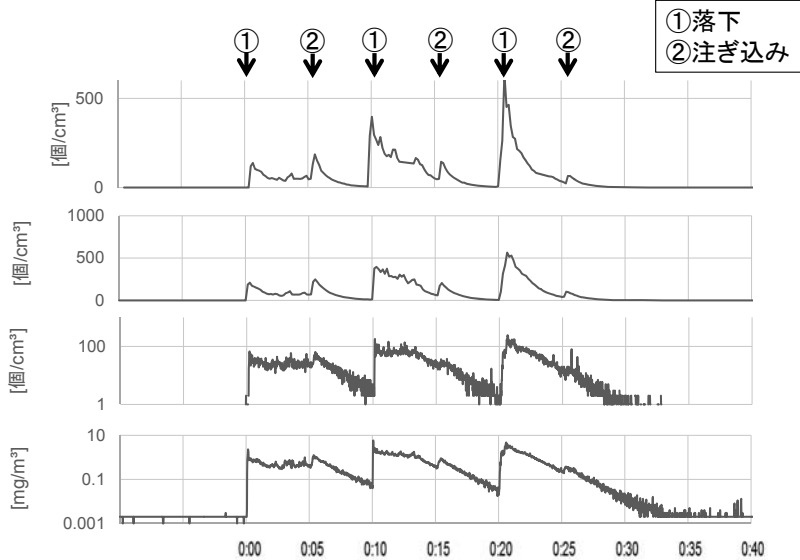
測定結果: 空中濃度の経時変化の例

APS
(空気力学的粒径分布測定器)
(0.5-20 μm 個数濃度)

OPC
(光散乱式粒子計数器)
(0.3-10 μm 個数濃度)

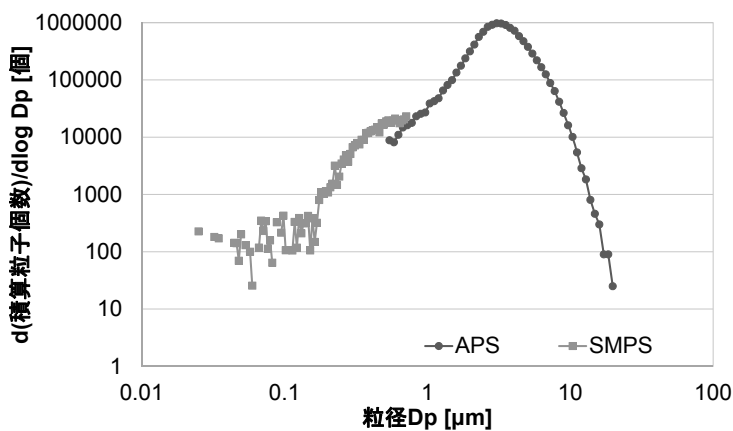
CPC
(凝縮粒子計数器)
(0.01-1 μm 個数濃度)

粉じん計
(質量濃度)



移し替え操作に対応する濃度増加を各計測器で検出

測定結果: 飛散粒子の粒径分布の例



APS: Aerodynamic Particle Sizer 空気力学的粒径分布測定器
SMPS: Scanning Mobility Particle Sizer 走査型移動度粒径分布測定器

空気力学径1 μm 以上の粒子の割合が高い

プロジェクトの概要と進捗
(大) 京都大学生存圏研究所
小尾 直紀氏

NCV(Nano Cellulose Vehicle)プロジェクトの 概要と進捗

京都大学 生存圏研究所

小尾直紀



1

講演内容

1. NCVプロジェクトの経緯と目的
2. 自動車の軽量化に向けて
3. NCVプロジェクトの進捗
4. NCVプロジェクトの今後の予定



セルロースナノファイバーの環境政策における位置づけ

セルロースナノファイバー(CNF)とは

- 森林資源、農業廃棄物を原料とする高機能材料である（鋼鉄の5分の1の軽さで5倍以上の強度）。
- 植物由来のカーボンニュートラルな材料である。
- 2000年代半ばから先進国を中心に研究開発や標準化（ISO）の議論が進められている。
- 素材として実用段階に入り、用途開発の取り組みが進められている。

環境政策における位置づけ

- 自動車部材、発電機、家電製品等の軽量化により燃費・効率が改善
→ 地球温暖化対策への多大なる貢献が期待できる。
- 普及した場合、リサイクル時（自動車・家電等）の技術的課題の検討が必要。
- 森林資源の活用による循環型社会の実現への貢献が期待できる。



国家戦略、関係省庁の連携、産官学の連携の動き

- 平成26年6月1日：「ナノセルロースフォーラム」設立。ナノセルロースの研究開発、事業化、標準化を加速するための、オールジャパン体制での産学官のコンソーシアム。
- 平成26年6月24日：「日本再興戦略」改訂2014-未来への挑戦- セルロースナノファイバー（超微細植物結晶繊維）の研究開発等によるマテリアル利用の促進に向けた取組を推進する。
- 平成26年8月1日：ナノセルロースに関係する政策連携のため、農林水産省（農林水産技術会議・林野庁）、文部科学省（研究開発局）、経済産業省（製造産業局）、環境省（地球環境局）により「ナノセルロース推進関係省庁連絡会議」を創設し、第1回会合、その後、定期的に開催している。
- 平成27年6月30日：「日本再興戦略」改訂2015-未来への投資・生産性革命- セルロースナノファイバーの国際標準化に向けた研究開発を進めつつマテリアル利用への取り組みを推進する。
- 平成28年6月7日：「日本再興戦略」改訂2016-（中略）木質バイオマスの利用促進や、セルロースナノファイバー（鋼鉄と同等の強さを持つ一方で、重量は5分の1という特徴をもつ超微細植物結晶繊維）の国際標準化・製品化に向けた研究開発、（中略）を進める。
- 平成29年6月9日：「未来投資戦略2017」（中略）セルロースナノファイバーやリグニン等について、国際標準化や製品化等に向けた研究開発を進める。

	関係省庁	主な役割分担
上流 ↑ ↓ 下流	農林水産省	農林業や食品産業からの国産セルロース原料の供給
	文部科学省	セルロースナノファイバーに関する基礎研究
	経済産業省	セルロースナノファイバーの製造(技術の研究開発等)
	環境省	地球温暖化対策に資する分野への具体的な展開

※国土交通省(オブザーバーとして参加)

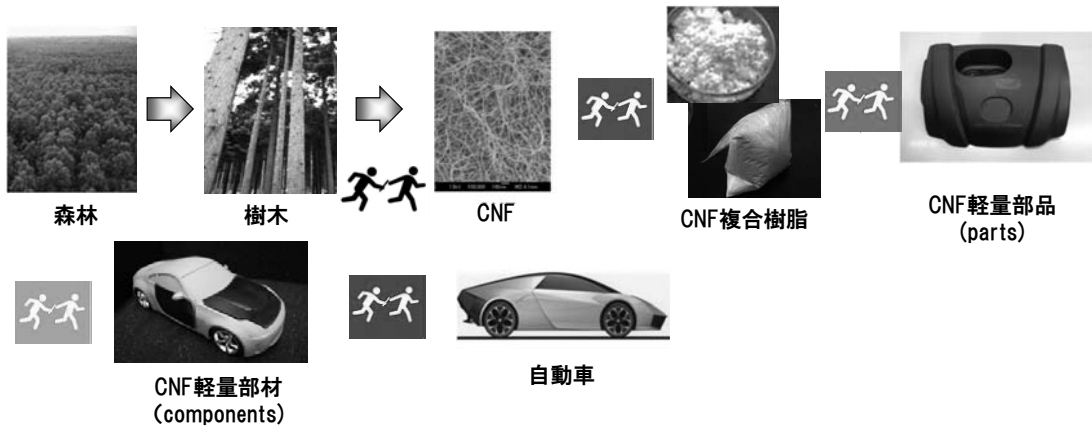
- 平成28年5月13日：「地球温暖化対策計画」（中略）自動車部材等の軽量化が期待できるセルロースナノファイバー等の社会実装に向けた技術開発を進める。

環境省資料

NCVプロジェクトの目的

(NCV: Nano Cellulose Vehicle)

二酸化炭素削減を目的とし、セルロースナノファイバー(CNF)を複合化した樹脂材料について材料～自動車など最終製品までの一連の流れを俯瞰した評価を実施する。



1. 材料定数・材料提供、2. 加工性評価、3. 要素モデル評価、4. 部材評価、5. CNF製品総合評価、6. 実機搭載、7. CO2削減効果、8. 車両コンセプト、9. CNF製品総合評価

5

NCVプロジェクト概要

(NCV: Nano Cellulose Vehicle)

期間

平成28年度～平成31年度
コンソーシアム設立:平成28年10月26日

参画機関(21機関)

京都大学、産業環境管理協会、京都市産業技術研究所、金沢工業大学
名古屋工業大学、秋田県立大学、(株)昭和丸筒、昭和プロダクツ(株)
利昌工業(株)、(株)イノアックコーポレーション、キョーラク(株)、三和化工(株)
ダイキョーニシカワ(株)、マクセル(株)、(株)セイロジャパン、(株)デンソー
トヨタ紡織(株)、トヨタテクノクラフト(株)、アイシン精機(株)、東京大学
産業技術総合研究所

6

講演内容

1. NCVプロジェクトの経緯と目的

2. 自動車の軽量化に向けて

3. NCVプロジェクトの進捗

4. NCVプロジェクトの今後の予定



自動車側からのCNFへの期待

1. 日本に豊富にある天然資源であること
→ 海外に対する優位性、低コスト化への期待
2. 軽量、高強度なナノ繊維であること
→ 少量から多量まで添加量によらず使用可能
3. 分子構造が明確であり、化学変性ができること
→ 樹脂の種類に応じて、対応可能

フィラーの比較

ガラス繊維		
	ガラス繊維	CNF
太さ	10 μ m	<100nm
長さ	300 μ m	5 μ m
相対表面積	1	10 ⁻⁸
比重	2.5	1.5

1 μ m

CNF

9

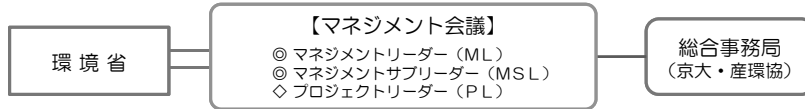
講演内容

1. NCVプロジェクトの経緯と目的
2. 自動車の軽量化に向けて
3. NCVプロジェクトの進捗
4. NCVプロジェクトの今後の予定

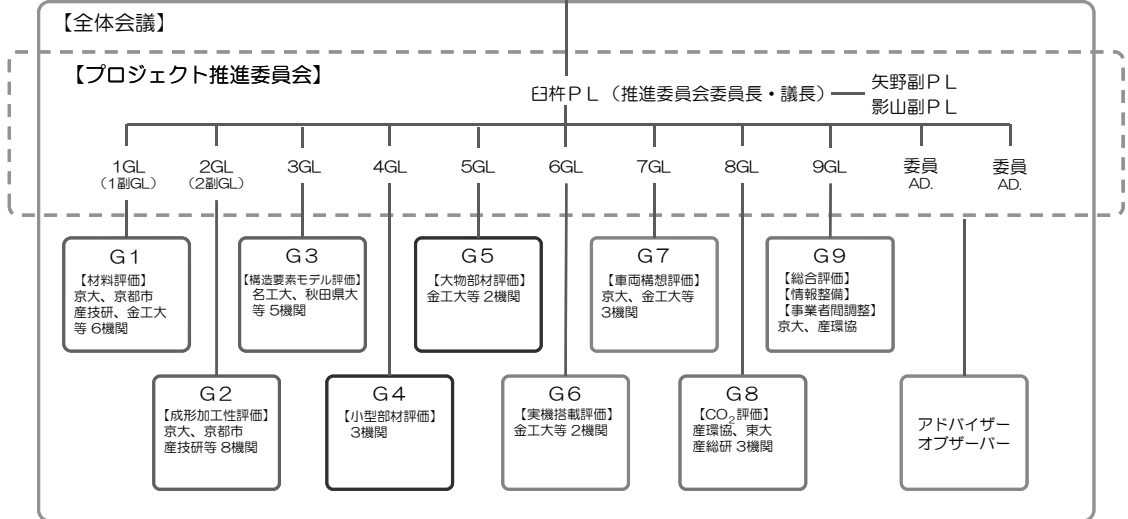


【 NCV-Project 】 H29年度・業務推進体制（業務マネジメント体制）

<マネジメント>

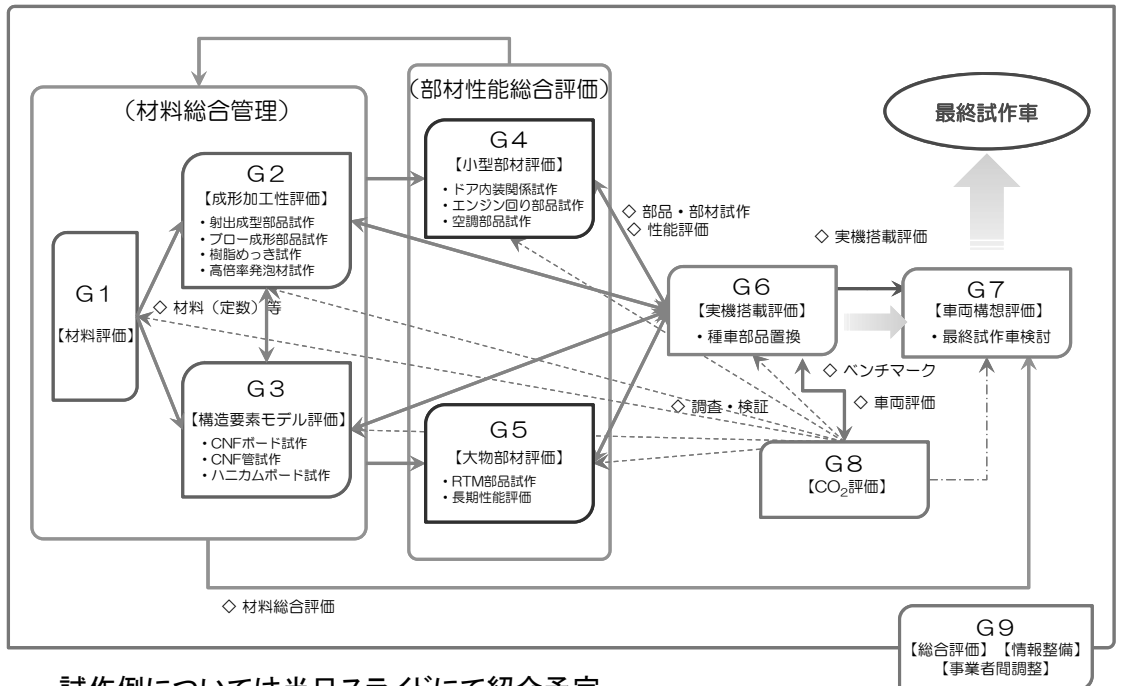


<プロジェクト>



Copyright © 2018 NCV-Project All Rights Reserved.

【 NCV-Project 】 H29年度・業務実施体制（役割分担）



試作例については当日スライドにて紹介予定

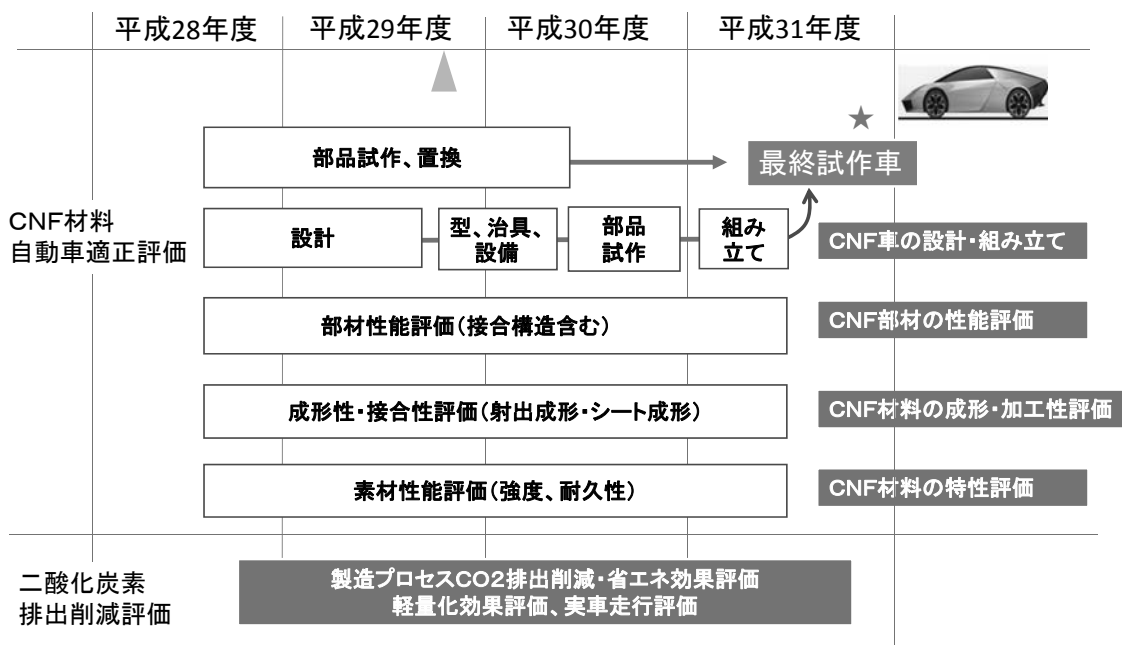
Copyright © 2018 NCV-Project All Rights Reserved.

講演内容

1. NCVプロジェクトの経緯と目的
2. 自動車の軽量化に向けて
3. NCVプロジェクトの進捗
4. NCVプロジェクトの今後の予定



NCVプロジェクトのスケジュール



低炭素持続型社会の構築に向けて



15

ご清聴ありがとうございました

16

セルロースナノファイバーを主成分とした
板材料等の開発

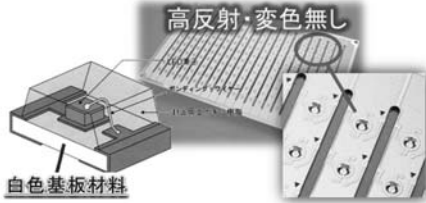
利昌工業（株）

奥村 浩史氏

2. 主要商品紹介(電子材料)

RISHO

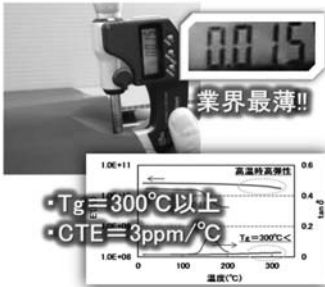
LED用白色基板材料



高熱伝導材料



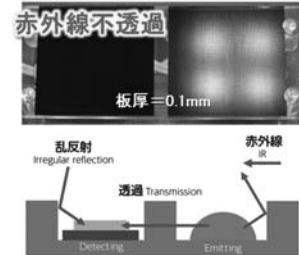
ICパッケージ・車載用 高耐熱/低熱膨張材料



情報通信関連用 低損失材料



光学センサー用 黒色基板材料



3

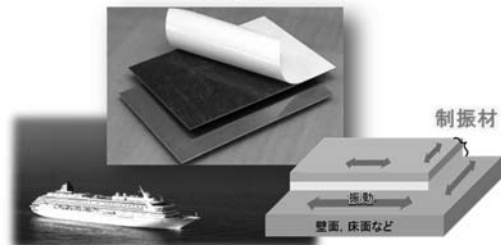
3. 主要商品紹介(工業材料)

RISHO

静電気対策用 半導電性材料「リコセル」



鉄道・船舶用制振材 「リコカーム」



リチウム電池用 「フェノール樹脂積層板」



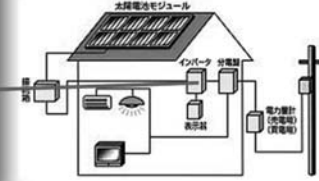
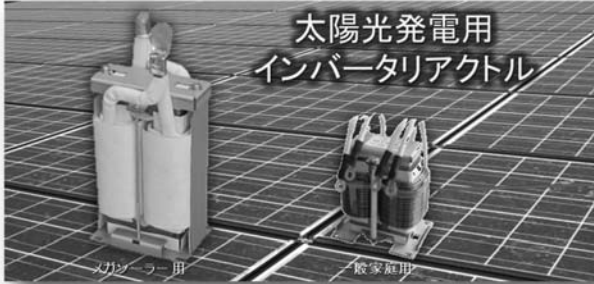
軽量パネル材 「リコハニカ」



4

4. 主要商品紹介(電機機器)

RISHO



5

5. 利昌工業のCNF材料開発の取り組み

RISHO

● 基幹技術

● 設計技術と合成技術

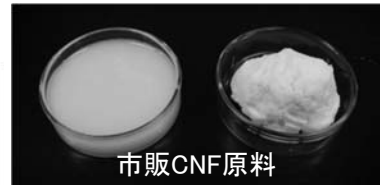
① 設計段階
フェノール化合物の組成比
基材に合わせた配合設計

② 合成段階
反応温度・時間管理
分子量・粘度制御

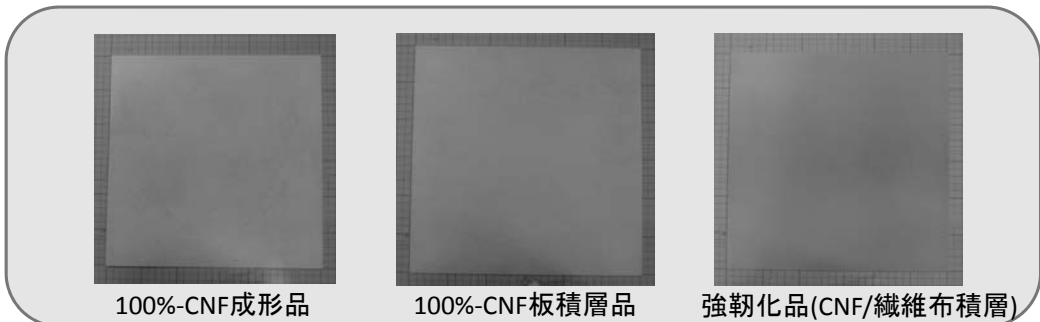
● 含浸・積層技術

③ 基材への含浸・塗布
Bステージの状態管理
樹脂/基材重量比の最適化

④ 積層・成形
多段圧縮成形による量産性
温度・圧力制御



- 100%-CNF成形体の効率的な製法
- CNF高含有樹脂複合成形体の創製
- CNFの積層成形・賦形技術を開発



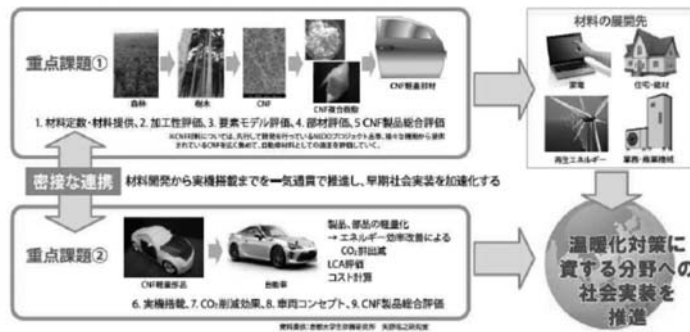
6. H29年度NCVPJの担当業務

①自動車プラットフォーム部材への適用を目的とした、 CNFを主成分とする高強度板状成形体の作製と改良

- ・ 100%-CNF 成形板等の強度向上と生産効率化
- ・ 中量産機によるCNF成形板の製造条件最適化
- ・ 力学物性・熱物性等の材料定数評価

②CNF板状成形体とCNFパイプ等を複合した、 CNFハニカムサンドイッチパネルの作製

- ・ CNF製ハニカムサンドイッチパネルの作製と物性評価



環境省HPより抜粋

7. CNF板状成形体の評価

●JIS-K6911 熱硬化性プラスチック一般試験方法

①曲げ物性

試験片寸法 : 3x10x100mm (厚さx幅×長さ)
 支点間距離 : 48mm
 試験速度 : 1.5mm/分

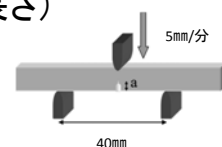
②吸水率

試験片寸法 : 3x50x50mm (厚さx幅×長さ)
 試験 : 25°Cで純水中に24時間浸漬

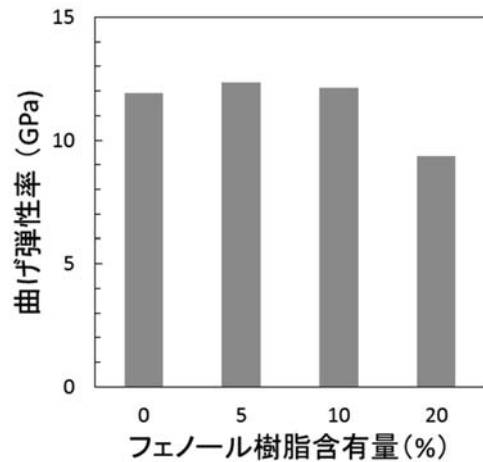
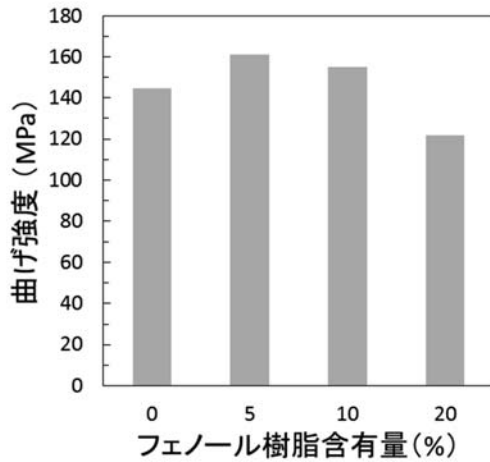
●ASTM-E399 Standard test method for linear-elastic plane-strain fracture toughness K_{IC} of metallic materials

①破壊靱性試験

試験片寸法 : 3x12x50mm (厚さx幅×長さ)
 支点間距離 : 40mm
 試験速度 : 5mm/分



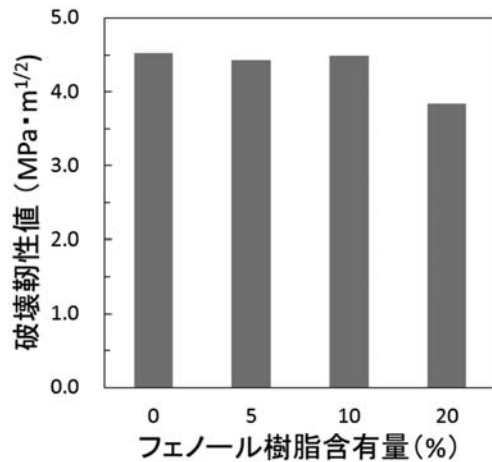
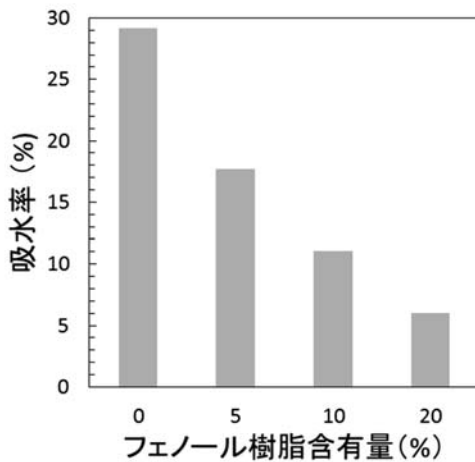
8. 評価結果（曲げ試験）



※フェノール樹脂含有量が10%までは物性の向上が見込める。

※5～10%程度でフェノール樹脂添加量の最適条件を探ることで更なる物性の向上が期待できる。

9. 評価結果（吸水率、破壊靱性）



※吸水率はフェノール樹脂の含有量が増えれば顕著に低下する。

※破壊靱性値は4.0以上であり、耐亀裂性は良好。

10. これからの取り組み

RISHO

①CNF製サンドイッチパネルの作製

- ・ (株)昭和丸筒様ご提供のCNF筒コアとCNF板のサンドイッチパネルの作製・評価
- ・ CNF板/CNF紙ハニカムサンドイッチパネルの作製・評価

②CNF3次元成形体の作製

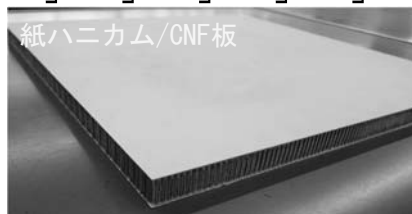
- ・ CNF製ボンネットやフェンダーなどの成形

③CNF板材などの加工評価

- ・ 自動車関連部材の試作
- ・ 二次加工、接合、接着などの組み立て要素の評価

11. CNF成形品の一例

RISHO



CNF製サンドイッチパネル



100%CNF製トランクカバー試作品(トヨタ 86)

植物繊維及びナノセルロースの自動車
内装部品への適用

トヨタ紡織（株）

羽柴 正典氏

Nanocellulose Symposium 2018
 第365回 生存圏シンポジウム

植物繊維及びナノセルロースの 自動車内装部品への適用

2018年2月27日

トヨタ紡織株式会社

内外装先行開発部バイオ技術開発室

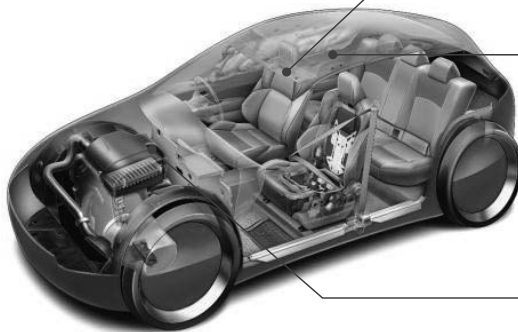
羽柴 正典

1. トヨタ紡織(株)の紹介

Concept

乗る人のまなざしを想い、
 魅力ある移動空間を創る。

お客さまがクルマに求める性能とはなにか、
 快適や安全とはなにかを常に考え、
 移動空間をトータルにとらえた技術開発に
 取り組んでいます。



Seat



Interior & Exterior



Unit Components

1. トヨタ紡織(株)の製品

Product Lineup

シート	 スポーツシート	 	 	 ラウンドリクライナー シート骨格	 航空機用シート	 写真提供：JR東日本 鉄道車両用シート
内外装	 内装システム	 天井  イルミネーション	 ドアトリム  バックゲジトレイ	 シートファブリック  カーテンシールド エアバッグ	 バンパー  フェンダーライナー	
ユニット部品	 吸気システム	 エアクリナー  エアフィルター	 シリンダーヘッドカ バー  オイルフィルター	 インテークマニホールド (水平対応タイプ)  スタックマニホー ルド (燃料電池関連部品)	 モーターコア構成部 品 (ハイブリッドシステム)	 セパレーター (燃料電池関連部品)

2. 環境への取り組み

トヨタ紡織『2050年環境ビジョン』

ビジョン すべてのステークホルダーのみなさまと一体団結して、子どもたちが笑顔で暮らせる持続可能な地球環境を目指します。

トヨタ紡織が掲げる
2050年に向けた
6つの
環境チャレンジ目標

1  トヨタ紡織グループ CO ₂ 排出量ゼロにチャレンジ	4  天然資源 使用量ミニマム化にチャレンジ
2  ライフサイクル CO ₂ 排出量ゼロにチャレンジ	5  トヨタ紡織グループ 廃棄物ミニマム化にチャレンジ
3  トヨタ紡織グループ 生産工程 水リサイクル化による 排出ゼロにチャレンジ	6  生物多様性危機 森づくり活動 132万本植樹にチャレンジ

2020年環境取り組みプラン

植物由来の原材料を使用した製品開発と製品拡大

2. 環境への取り組み

1) 植物素材『ケナフ』を用いた製品の量産化

・ケナフとは

- ・アオイ科ハイビスカス属の一年草植物
- ・生長が早い 生育期間：約4ヶ月
草丈：3-4m 茎径：3-5cm
- ・用途 穀物袋（麻袋）、衣料に使用



ケナフ茎



ケナフ繊維



インドネシア栽培地

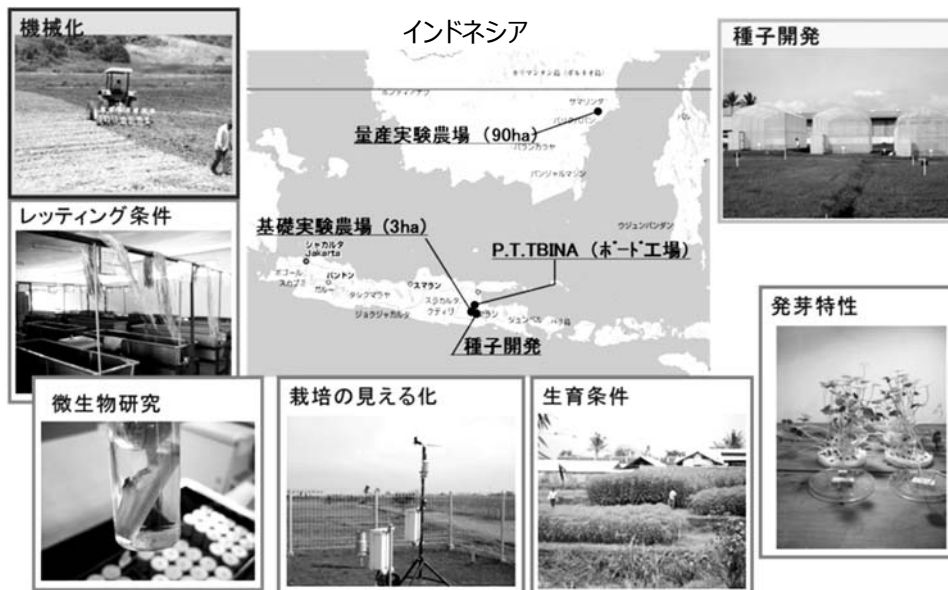
・ケナフを用いた製品

			
ドアトリム基材	シートバックボード基材	パッケージトレイ基材	インテリアケース
プレス成形品			射出成形品

2. 環境への取り組み

2) ケナフの種子・栽培から製品までの一貫プロセス

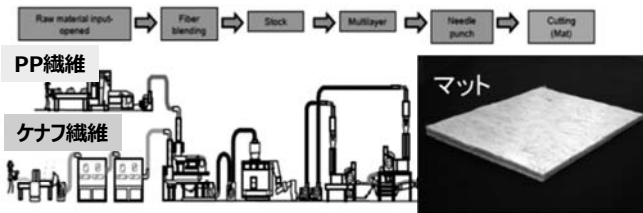
① 種子開発、栽培技術（1997年～2015年）



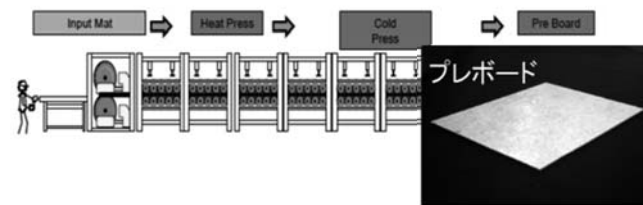
2. 環境への取り組み

②ケナフボード生産・製品成形（2000年～継続中）

<ケナフマットプロセス>

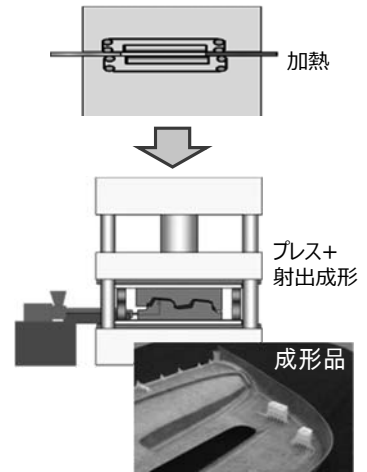


<ケナフプレボードプロセス>



インドネシア（スラバヤ工場）

<ケナフボード成形プロセス>



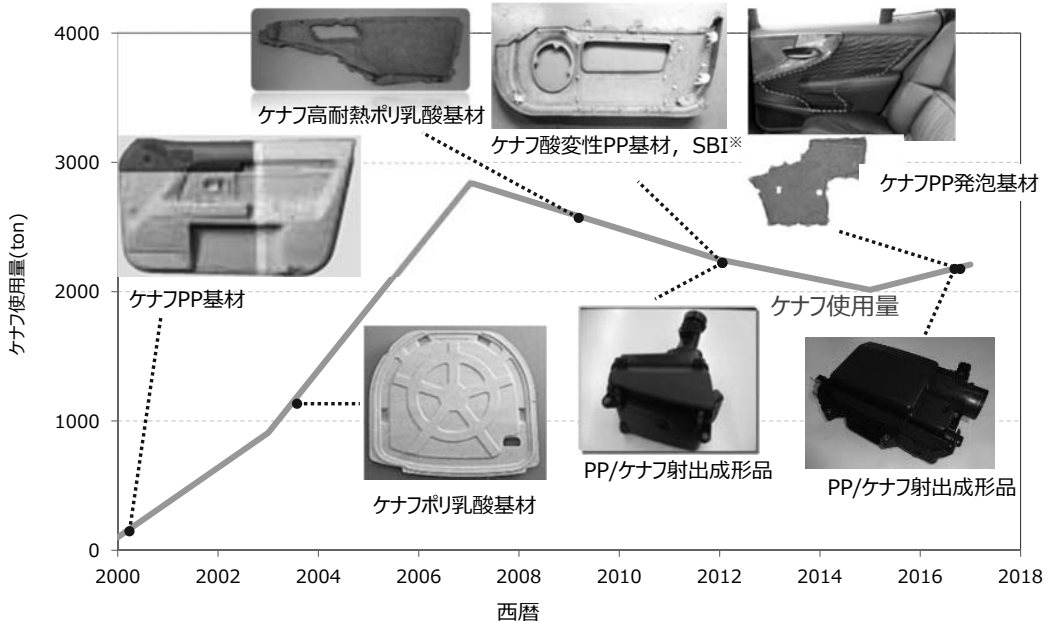
輸送

世界各工場

2. 環境への取り組み

3) ケナフ技術の変遷

※SBI : simultaneous Back Injection

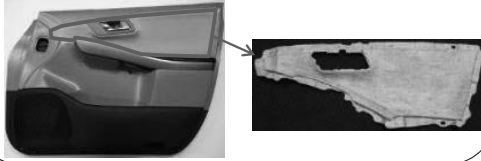


2. 環境への取り組み

4) ケナフ技術紹介

ケナフ高耐熱ポリ乳酸基材 ('09年 トヨタ SAI)

- ・植物由来材料100%基材
- ・結晶化技術による高耐熱化 (110℃以上)



ケナフ射出成形品 ('12年 トヨタ クラウンコンフォート)

- ・ケナフ繊維とPP樹脂からなる射出成形材料
- ・特殊コンパウンド技術と繊維界面制御技術にてケナフ高配合と物性 (成形性・強度) を両立



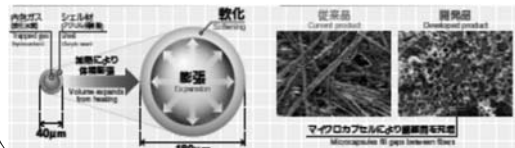
ブラケット同時射出成形(SBI) ('12年Lexus GS)

- ・ブラケット、ボス、リップ等を基材成形と同時にPP樹脂を射出成形 (接合強度：従来比2倍)



ケナフPP発泡基材 ('17年 LEXUS LS) **NEW**

- ・ケナフ基材中に熱膨張性マイクロカプセル充填
- ・従来基材に対し-20%軽量化



3. ナノセルロースの適用検討

<環境省NCVプロジェクト>

※NCV：ナノセルロースビークル

環境省HPより

2020年までにCNF強化樹脂を導入することが可能で、かつ、エネルギー起源CO₂削減が期待され、CNFの特徴を活かすことができる自動車部位を検討する。

- CNFの特徴**
- ◆繊維の5倍の強度、5分の1の軽さ
 - ◆超弾性 (圧縮ガス吸込み)
 - ◆可燃物の燃焼より発熱
 - ◆高リサイクル性
 - ◆再生可能資源
 - ◆植物由来でカーボンニュートラル



- 適用部材**
- 内装材 - 樹脂製の部品に樹脂材は限りなく代替、10%以内まで取り替えることで軽量化が期待できる
 - 企業用材 - 軽量化による燃費削減効果も期待
 - その他 - 軽量化による燃費削減効果も期待

部材をCNF強化樹脂で試作し強度等の性能評価

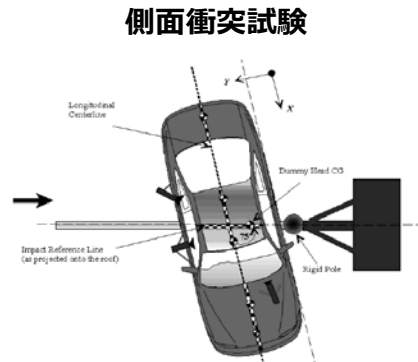
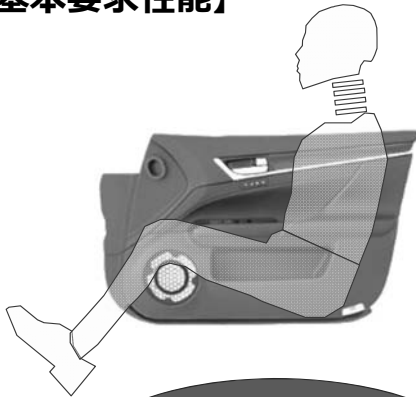
実現可能なCNF強化樹脂代替部材について製品活用時のCO₂削減効果の評価・実証



4. ターゲット部品と目標

1) ターゲット部品：ドアトリム（射出成形品）

【基本性能要求】



剛性

変形しにくいこと

耐衝撃性

破壊しにくいこと

両立が必須

4. ターゲット部品と目標

2) CNFのフィラーとしての課題

※CNF：セルロースナノファイバー

- ① ナノ分散性 … CNFがナノ分散していない（定量評価できていない）
- ② 剛性と耐衝撃性が両立できない … 耐衝撃性が低い
- ③ 成形性・表面性状が悪い … 流動性が低い、表面にザラツキがある

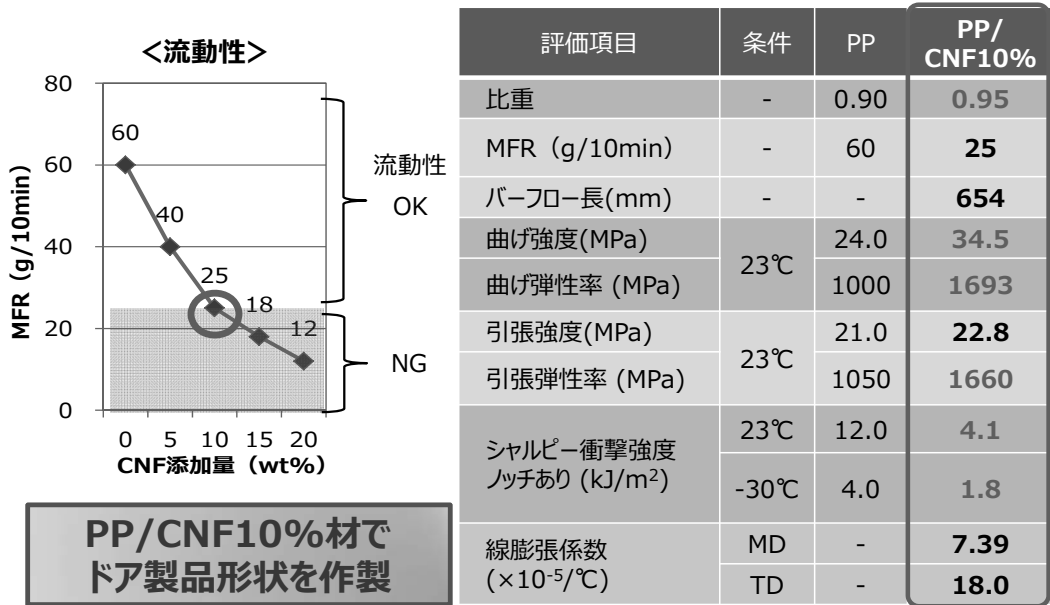
3) 2017年度の目標

- ① 自動車内装向けPP材ベースのPP/CNF材料の評価完
- ② 軽量化10%以上の可能性検証



5. 検討状況

1) 自動車内装PPベースのPP/CNF材料の評価

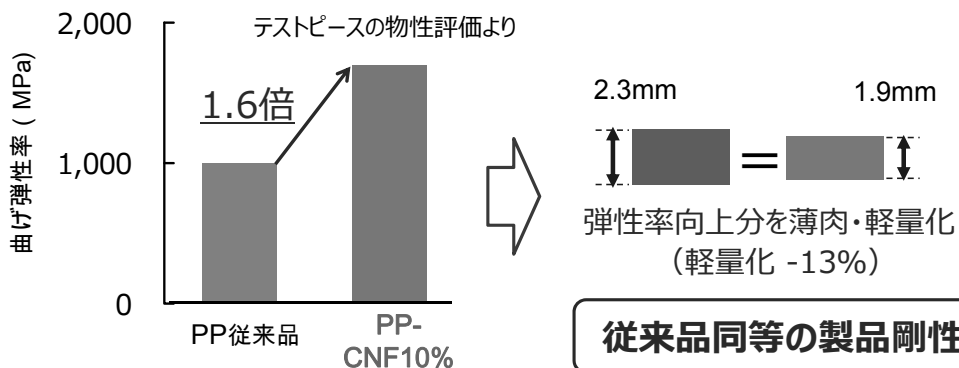


12/17

5. 検討状況

2) 軽量化の可能性検証

CNF/PP10%材料の『軽量化効果』試算



PP/CNF10%材で薄肉軽量化の可能性あり

(※耐衝撃性は考慮していない)

13/17

5. 検討状況

3) 成形品の軽量化効果

ドア製品形状での『軽量化効果』の検証

(ドア1枚)	PP	PP/CNF10%
板厚(mm)	2.3	1.9
重量(g)	1480	1290
重量変化(g)	-	▲190
軽量化率(%)	-	13



・成形温度：200℃

製品重量で13%の軽量化が可能

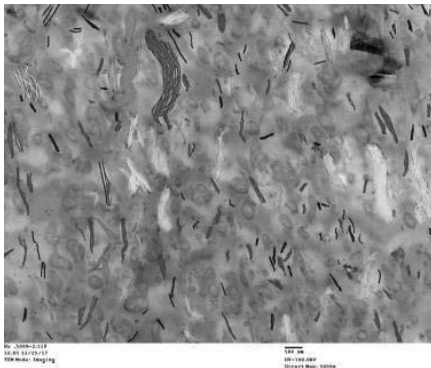
※ 曲げ弾性率のみを考慮（耐衝撃性は考慮していない）

14/17

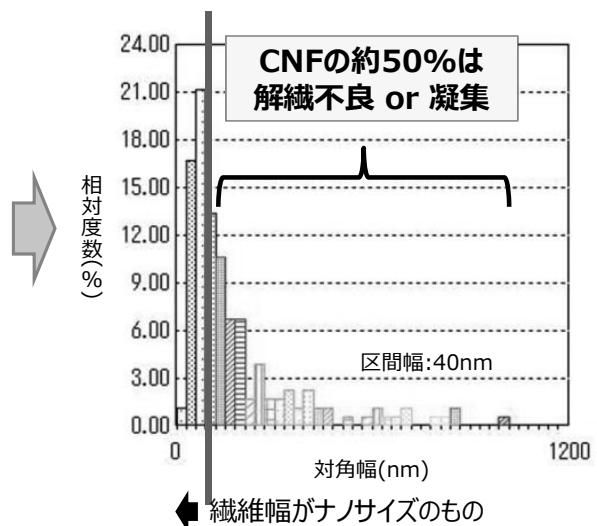
5. 検討状況

4) CNFの分散状態評価（製品切り出し）

<TEM画像の二値化>



CNFのみを抽出し、画像解析



ナノ分散が不完全 → 均一分散の達成と物性への影響調査

15/17

5. 検討状況

5) 側突試験結果

PP従来品 (板厚2.3mm)



シャープエッジなし

PP/CNF-10% (板厚1.9mm)



破壊・シャープエッジ

衝撃性向上が必須 (今後の課題)

16/17

6. 17年度成果と今後の予定

1) 2017年度成果

- ・ 射出成形可能な流動性の確保 薄肉製品の試作完
- ・ ドア製品形状の作製による軽量化効果の検証
- ・ 製品評価による課題抽出 (衝撃性, におい, VOC)

2) 2018年の予定

- ・ 材料改良による衝撃性能向上
CNF分散性及びCNF/PPの界面接着性の向上
- ・ 製品性能を満たすドアトリム基材成形

17/17

部素材産業を核とした
CNF 実用化支援事業の活動について
(地独) 京都市産業技術研究所
北川 和男氏

部素材産業を核としたCNF実用化 支援事業の活動について

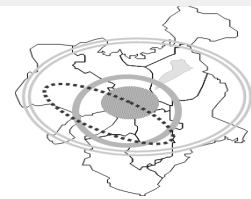
(地独)京都市産業技術研究所
北川和男

■「部素材産業－CNF研究会」の取り組み

- 関西地域は、セルロースナノファイバー（CNF）の研究拠点（京都大学生存圏研究所、(地独)京都市産業技術研究所、兵庫県立工業技術センター等）が集積していることから、平成26年12月に「部素材産業－CNF研究会」を発足し、同地域に集積度の高い、「不織布産業」、「プラスチック産業」、「ゴム産業」をモデル的に支援している。

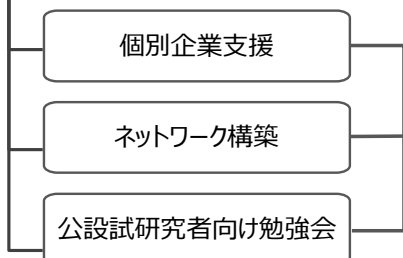
部素材産業-CN F研究会

- 座長：京都大学生存圏研究所 教授 矢野 浩之氏
- 顧問：日本不織布協会 顧問 矢井田 修氏
- プロジェクトマネージャー（PM）2名、コーディネーター（CD）2名
- 会員企業：95社（平成30年1月現在）
- 事務局：近畿経済産業局、(地独)京都市産業技術研究所



● CNF研究開発拠点
● 不織布産業
● プラスチック産業
● ゴム産業

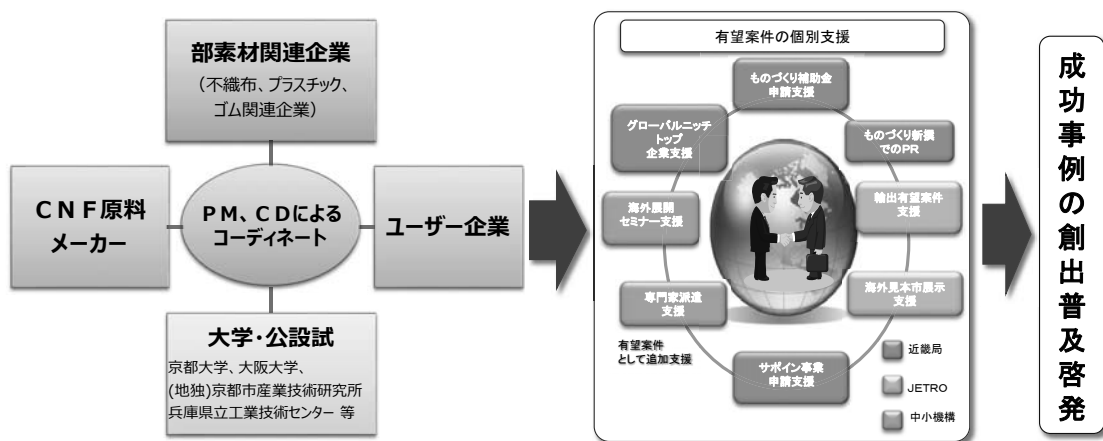
主な事業



<実用化製品イメージ図>



- ▶ 分野毎のプロジェクトマネージャー（PM）等のコーディネートにより、現在、CNF実用化を目的とした約20のプロジェクト（CNF原料メーカー、加工メーカー、ユーザー企業等のコンソーシアム）を組成し、支援を行っている。
- ▶ また、各種イベントへの参加等を通じたネットワークの構築支援、実用化の橋渡し役となる公設試研究者向けの勉強会を実施している。
- ▶ これらの活動による有望案件の発掘・支援、成功事例の普及啓発を通じて、関西地域を、我が国を先導するCNFの研究開発拠点、かつ、実用化拠点に育てる。



3

■ 個別企業支援

- ▶ 4名のプロジェクトマネージャー、コーディネーターを中心に、企業連携体の組成支援や研究開発課題に対する専門的なアドバイス、競争的資金等の各種支援ツールの紹介、実用化に向けたプロジェクト作り等の支援を行う。

◆ 中核企業を含む企業連携体組成支援

- ① 27年度に組成支援した7件の企業連携体に係る支援の継続
- ② 28年度に新規の16件の企業連携体の組成支援の継続
- ③ 29年度事業での新規の企業連携体の組成支援

◆ 個別企業訪問 ※2017.3.31現在

① 個別支援企業数：83社

② 訪問件数：149件

(プラスチック：86件、不織布：38件、ゴム：9件、CNF原料メーカー：9件、その他：7件)

不織布	プラスチック	ゴム	販路開拓
 濱 義紹氏 ((地独)京都市産業技術研究所プロジェクトマネージャー)	 北川 和男氏 ((地独)京都市産業技術研究所プロジェクトマネージャー)	 長谷 朝博氏 (兵庫県立工業技術センター 材料・分析技術部 上席研究員)	 丸山 久男氏 ((地独)京都市産業技術研究所コーディネーター)

4

■ ネットワーク構築

➤ 平成28年度の主なネットワーク構築支援事業

◆ CNF用途特許/応用技術セミナーの開催（11/9）

CNFの実用化に係る用途特許について部素材産業分野での特徴や傾向を報告するとともに、CNF実用化に幅広く関連する分離膜等の応用技術に関する講演、研究会会員企業の実用化事例を発表。

◆ 日刊工業新聞社との連携イベント（10/19～21）@東京ビッグサイト「モノづくりマッチング JAPAN2016」、化学工業日報社との連携イベント（2/28）@大阪産業創造館「CNF展示会 セルロースナノファイバーの最前線」への出展

日刊工業新聞社及び化学工業日報社との連携により、イベントにおいてCNFに関する企業や部素材産業-CNF研究会等のブースを出展。

◆ 京大大学生存圏シンポジウムとの連携事業（H29/3/13）@京都テルサ

京都大学の生存圏シンポジウム（主催：京大大学生存圏研究所）において、公設試研究者向けの勉強会の成果発表会を行うとともに、企業等の34ブースを展示。

➤ 平成29年度の主なネットワーク構築支援事業

◆ 日本不織布協会主催イベント（7/7）@太閤園 ゴールデンホール「第9回産官学連携の集い」への出展

上記イベントにおいて、京都市産業技術研究所としてブース出展。

◆ 京都グリーンケミカル・ネットワークとの連携イベント（9/11）@ホテルグランヴィア京都

京都グリーンケミカル・ネットワークが主催する「京都スマートシティエキスポ2017プレイベント 京都グリーンケミカル・ネットワークオープンイノベーション～セルロースナノファイバー～」に部素材産業-CNF研究会として協力。

◆ 京大大学生存圏シンポジウムとの連携事業（H30/2/27）@京都テルサ

京都大学の生存圏シンポジウム（主催：京大大学生存圏研究所）において、公設試研究者向けの勉強会の成果発表会を行うとともに、企業・研究機関等の展示ブースを設け、CNFに係るポスターや試作品等の展示を行う。

5

■ CNFに係る公設試研究者向けの勉強会

- 本研究会では、事業の一環として、①研究者の技術の向上②公設試研究者間の人的ネットワークの構築を目的として、公設試に所属するCNF研究者向けの勉強会を実施している。
- 京都大学 生存圏研究所主催の「Nanocellulose Symposium」において、勉強会の成果報告を行う。

◆ 平成27年度（4回開催）

- 第1回（9月）：京都市産業技術研究所
- 第2回（10月）：京都リサーチパーク
- 第3回（12月）：愛媛県産業技術研究所紙産業技術センター
- 第4回（2月）：兵庫県立工業技術センター

◆ 平成28年度（4回開催）

- 第1回（8月）：高知県立紙産業技術センター
- 第2回（11月）：愛媛県産業技術研究所紙産業技術センター
- 第3回（12月）：兵庫県立工業技術センター
- 第4回（2月）：京都市産業技術研究所

◆ 平成29年度（3回開催）

- 第1回（8月）：滋賀県工業技術総合センター
- 第2回（9月）：富山県工業技術センター 中央研究所
- 第3回（12月）：静岡県工業技術研究所 富士工業技術支援センター

6

■ 部素材産業-CNF研究会 支援事例

「環境配慮型超軽量・高性能シューズの開発」

神栄化工(株)において、CNFとゴムとの複合化による世界初の環境配慮型超軽量・高性能シューズの開発として、平成26年度補正「ものづくり・商業・サービス革新事業」や平成27年度「戦略的基盤技術高度化支援事業(サボイン事業)」を活用し、兵庫県立工業技術センター、産業技術総合研究所中国センターの技術支援を受けて、(株)アシックス向けのランニングシューズの靴底の開発を進めている。

本技術は、世界最大のナノテクノロジー総合展「nano tech 2016」において、プロジェクト賞(ライフナノテクノロジー部門)を受賞するなど注目されている。

- ソール加工メーカー: 神栄化工(株) @兵庫
- 研究開発支援機関: 兵庫県立工業技術センター
産業技術総合研究所中国センター @広島
- ユーザー企業: (株)アシックス@兵庫



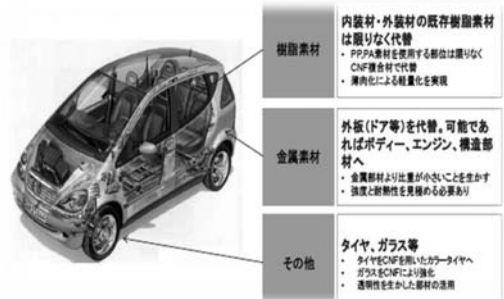
nano tech 2016に出品した(株)アシックスの試作品(H28.1.29)

環境省:平成28年度セルロースナノファイバー性能評価モデル事業

環境省の平成28年度セルロースナノファイバー性能評価モデル事業に、京大大学生存圏研究所を中心としたコンソーシアム事業が採択され、京都大学が開発した実用的なCNF複合材料製造プロセス「京都プロセス」のCNF複合樹脂を活用して、次世代自動車を開発する4年間のモデル事業がスタート。

本プロジェクトには、PMのコーディネートにより、支援企業4社が参加し、CNFを活用した次世代の自動車開発に取り組んでいる。

- CNFシート開発: A社
- 構造要素モデル評価: B社、C社
- 熱可塑性樹脂加工: D社



出典:環境省講演資料

「CNFを用いた家庭用品分野の新規プラスチック製品開発」

ハイエンド向けの日用品をグローバルで製造・販売する(株)吉川国工業所は、PMによる原料メーカーとのコーディネートや平成27年度補正のものづくり・商業・サービス革新支援補助金の活用により、2017年6月に「世界初のCNF複合化商品開発に成功」としてプレス発表。

- CNF原料メーカー: 星光PMC(株) @東京
- 研究開発支援機関: (地独)京都市産業技術研究所
- プラスチック技術指導: (一社)西日本プラスチック製品工業協会
- 物性評価支援: (公財)奈良県地域産業振興センター
- 製品企画・製造メーカー: (株)吉川国工業所 @奈良

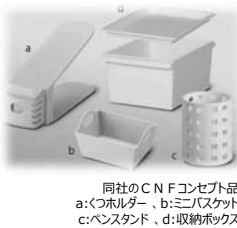
■CNF新商品の特徴

- ・従来品に比べ軽量で寸法安定性がよい
- ・ベース原料(ポリプロピレン)の3倍の剛性
- ・独特の質感、温かな手触り感
- ・CNFは植物由来

- ⇒使いやすい、商品の型がキレイ。
- ⇒簡単に壊れない、耐荷重があがる。
- ⇒マットでシャープ、デザインがよい。
- ⇒エコ材料、CO₂削減。



2017.3月 北米最大の生活・家庭用品見本市「シカゴ・ホーム&ハウズウェア・ショー(1HA)」への出展。



同社のCNFコンセプト品
a:くろフィルター、b:ミニデスクマット
c:ペンスタンド、d:収納ボックス
出典:株式会社吉川国工業所ホームページ
<http://www.like-it.jp/document.pdf>

「TEMPO酸化CNFからなるファインセラミック部材製造の新規バインダー・成形助剤の開発」

- CNF原料メーカー: 第一工業製薬(株) @京都
- 研究開発支援機関: (地独)京都市産業技術研究所
- ユーザー企業: 京都市内セラミック関連企業 等

第一工業製薬

新規増粘剤「レオクリスタ」

京都に集積するセラミック関連企業が多数参画する「京都セラミックフォーラム(40社)」の会員企業を対象とした「TEMPO酸化CNFからなる新規バインダー・成形助剤」の製品展開

自動車メーカー
エンジン部材等

電子材料部材メーカー
エレクトロニクス部材、燃料電池・リチウムイオン電池部材等

出典: 第一工業製薬(株)HP

**新素材-CNF(セルロースナノファイバー)
ナショナルプラットフォーム事業**

新素材-CNFナショナルプラットフォーム事業とは

目的

新素材-CNF(セルロースナノファイバー)の社会実装を促進するため、これまでの研究開発から事業化支援の実績を踏まえ、グローバル・ネットワーク協議会や全国のCNF支援組織等との連携・協力のもと、常設的なマッチング事業が実施できるよう、プラットフォームを構築するものです。

事業概要

CNFの社会実装に取り組みようとする企業を支援します。

- ① CNFの社会実装に取り組みようとする企業が気軽に相談できる常時の窓口体制を設け、CNFの社会実装を目指すCNF支援組織が全国的に相互連携できるような基盤「新素材-CNFナショナルプラットフォーム」を構築します。
- ② CNFの社会実装に取り組みようとする企業等に対して、プロジェクトマネージャー・コーディネーターによる個別企業の現地訪問などを通じて現状把握を行ったうえで、これまでの知見やネットワーク(上記プラットフォーム)を活用しながら、適切なアドバイス・マッチングを実施し、新たな企業連携体の組成につなげていきます。

「グローバル・ネットワーク会議」とは

政府では、ローカルイノベーションによって地方に良質な「しごと」を創出するために、経済産業省、内閣府、文部科学省等が連携して地域企業のグローバル展開等を支援し、地域からイノベーションを起こして地域経済を活性化させる新しい「日本型イノベーション・エコシステム」の構築を目指すこととなりました。

「グローバル・ネットワーク協議会」は、こうした「日本型イノベーション・エコシステム」の核となる推進組織として平成28年6月に設立され、毎年約200のプロジェクトを支援しています。平成29年度には、10分野程度で「ナショナル・プラットフォーム」を構築し、更なる支援強化を図ることとしています。
*参考 <http://www.gncj.go.jp>

CNFの実用化に関する相談窓口

CNF原料をどのようにすれば入手できるのか、どのCNF原料を利用すればよいのかなど、CNFを活用して様々な製品等の実用化に取り組みようとお考えの企業の方へ、「相談窓口」で応じます。お気軽にお問合せください。



京都市産業技術研究所
CNFお問い合わせフォーム

cnf_npf@tc-kyoto.jp

地方独立行政法人京都市産業技術研究所

地方独立行政法人京都市産業技術研究所は1916(大正5)年に設立した公的な産業支援機関です。産業技術の向上に資する事業を積極的に展開することにより、京都の中小企業をはじめとする事業者の経済活動を技術面からサポートしています。

セルロースナノファイバーに関しては、平成17年度から京都大学と共同研究のもと本格的に研究開発に取り組み、国の競争的資金を活用し、実用化に向けて大きく貢献しています。

また、近畿経済産業局との共同事務局のもと、平成26年から「新素材-CNF研究会」を運営し、ネットワーク構築、個別企業支援などを通じて「不織布」、「プラスチック」、「ゴム」の3分野について支援しています。

〒600-8815 京都市下京区中堂寺栗田町91
京都リサーチパーク9号館南棟
TEL 075-326-6100
FAX 075-326-6200
<http://tc-kyoto.or.jp>

3/0/1

セルロースナノファイバー
新素材-CNF
ナショナルプラットフォーム事業

平成29年度地域中核企業創出・支援事業(経済産業省)
地方独立行政法人京都市産業技術研究所

CNF 実用化の取組

CNFとは、

- point 1 軽量でありながら、高強度
- point 2 熱による変形が少ない
- point 3 比表面積が大きい
- point 4 ガスバリア性が高い
- point 5 増粘性を示す
- point 6 高い透明性・透過性を有する

これらの特長を持つCNFは、自動車部品や建築材料、電子デバイス、家電品、化粧品、食品をはじめ、幅広い用途での活用可能性を有する新素材です。また、CNFは、いわば大気中のCO₂を固定化している植物繊維を原料としており石油等の化石資源と比べて環境負荷が少なく、国土7割を森林が占める我が国にとって原料確保が確保できることから、その活用が大いに期待されています。



多様な産業応用が期待されるCNF

地域イノベーション戦略支援プログラムと
CNF のソフトマターとしての応用と評価法

富山県工業技術センター

岩坪 聡氏

ナノセルローズシンポジウム2018
『部素材産業-CNF研究会』
ー平成29年度CNFに係る公設試験研究者向けの勉強会ー

地域イノベーション戦略支援プログラムと CNFのソフトマターとしての応用と評価法

富山県工業技術センター
岩坪 聡

地域イノベーション戦略支援プログラム(研究機能・産業集積高度化地域)「とやまナノテクコネクト・コアコンピタンスエリア」

環境に優しい新素材として、軽くて強い
セルローズナノファイバー(CNF)

+

富山発の超高压・超高速湿式微細化技術

↓

(CNFと地域のものづくり産業技術と融合)

1. 世界的な競争力を有する技術・製品の創出
2. 次世代を担う研究開発人材を育成・集積
⇒ イノベーションの創発体制の構築
世界のフロントランナー企業が集積するエリアの形成

事業内容

- (1)研究者の集積
- (2)知のネットワークの構築
- (3)人材育成プログラム

富山県工業技術センター
富山大学
富山県立大学
(県内企業)

地域イノベーション戦略支援プログラム(研究機能・産業集積高度化地域)
「とやまナノテクコネクト・コアコンピタンスエリア」

技術・製品を創出

(1)研究者の集積において

湿式の高圧微粒化(高圧ジェットミル)技術を核として、
この技術の高度化と各種素材への融合化と応用展開

(1)微細化技術の高度化

富山県工業技術センター

(2)スキンケアベース材料の開発

薬剤との混合方法
と安全性

(3)高機能医療用材料の開発

(4)生体適合材料担持ナノファイバーの開発

富山大学

(5)高熱電導ナノ複合樹脂の開発

富山県立大学

(6)ガス透過性ナノインプリント用モールド材料の開発

主な成果

1. セルロースナノファイバーを用いた整髪料の開発

CNF添加により、成分保持効果を高め、「毛髪や頭皮への低ダメージ」、「毛髪表面を自然にコート」「シャンプーで簡単に洗い流せる」をコンセプトとする新しい整髪料の開発を進めた。毛髪表面へのコーティング膜による毛髪強度の向上、さらに、ダメージ毛の修復効果等が確認できた。また水で容易に洗い流せることも確認した。



整髪料試作品

2. 医薬用ハイブリッド極薄基布の開発

鎮痛消炎用の貼付剤を代表する「テープ剤」用基布について、極薄ニット材へ接着剤を使わずにナノファイバー不織布層を形成する繊維加工技術の確立を図った。極薄型で皮膚追従性がよく、通気性・透湿性に優れた「医薬用ハイブリッド極薄基布」が開発できた。



「医薬用ハイブリッド極薄基布」
を用いて作製したテープ剤

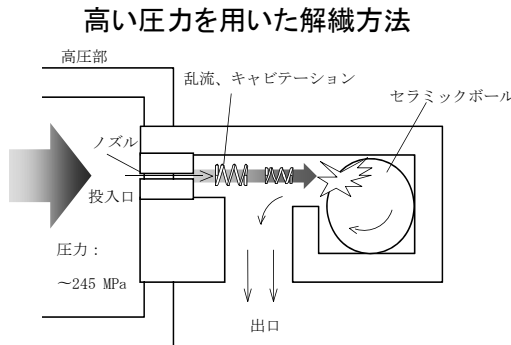
3. セルロースナノファイバー/ポリプロピレン樹脂ナノ複合材料の開発と自動車用樹脂成形部品への適用

セルロースナノファイバー(CNF)とポリプロピレン(PP)樹脂を複合化して、軽量・高強度・高剛性、低膨張、易サーマルリサイクル性等の優れた特性を有するCNF/PP樹脂ナノ複合材料を開発した。超軽量な自動車用樹脂成形部品を実用化する研究を実施し、複合化による強度の向上と線膨張率の低下を確認した。



試作した自動車用樹脂成形部品
長さ 900mm

超高压・超高速湿式微細化技術



湿式高压微粒化(高压ジェットミル)の特徴
せん断とキャビテーションを利用した微細化処理
溶液を介した処理

- (a)ソフトな粉碎方法(ビーズミルに比べて)
⇒ 結晶を壊さない
- (b)単分散微粒子の作製が容易
⇒ 微粒子の均一性が高い

作製したCNFのソフトマターとしての応用としての評価方法 微細化されたCNFの評価

(ミクロ構造): 形態や構造 ← 顕微鏡、X線回折
(液中と乾燥時の違い)

(マクロ構造): 粒子や凝集体の統計的な大きさ、粒子間の重なり
粒度分布、粘度、比表面積など

ソフトマターとしての応用では、マクロ構造を反映している粘弾性特性が重要
⇒ レオロジー特性を評価(CNF特有のチクソ性の要因解明など)

勉強会の実習内容

1. 作製:

高压ジェットミル(湿式微粒化装置)

原料: パルプ

セルロース粉末など

実習では CELISH(高压ホモジナイザー処理)

レオクリスタ(TEMPO処理CNF)を使用

2. 評価:ソフトマターとしての応用のためのマクロ構造評価

液中での各種粒度分布測定: レーザー回折による形態評価
(外径評価)

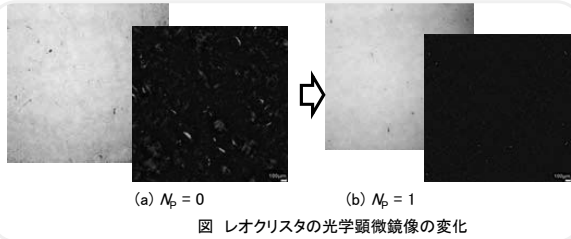
(後日)光学顕微鏡観察による液中での粒度分布との対比
レオロメータによる評価

市販各種CNFの評価(リグノ、BiNFis、その他)

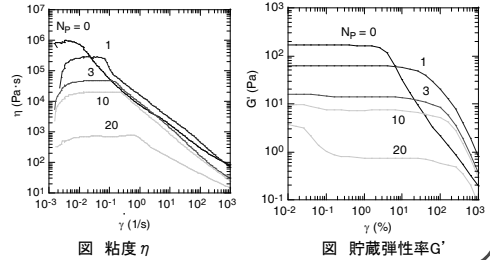
CNFの形態とレオロジー特性

市販品を、200MPaの噴射圧で高圧ジェットミル処理、その微細化処理回数 N_p による変化を調べた。

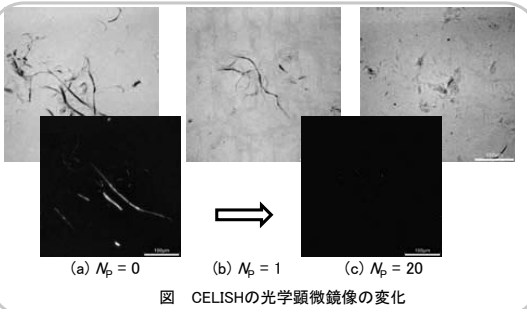
(A) 化学的解繊: TEMPO酸化解繊CNF(TOCNF)
第一工業製薬 レオクリスタ I-2SX



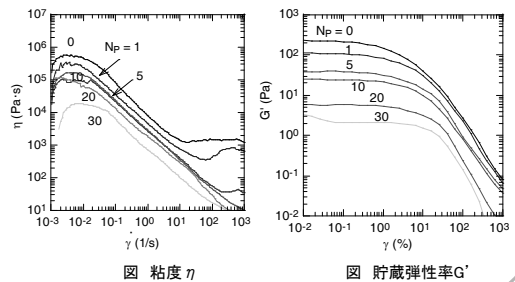
処理による大きな構造変化
解れてはいるが、分散していない部分を解繊



(b) 機械的解繊: 高圧ホモジナイザー
ダイセルファインケム CELISH KY100G



処理による繊維の微細化
繊維が細くなったが、長さも小さくなった
貯蔵弾性率 G' の減少



まとめ

・地域イノベーション戦略支援プログラムでは、整髪料の開発、医薬用ハイブリッド極薄基布、セルロースナノファイバー/ポリプロピレン樹脂ナノ複合材料の応用と実用化を行っている。

・勉強会の実習では、市販CNFに高圧ジェットミル処理を行い、その処理の特徴を示した。

(a) 高圧ジェットミル処理には、繊維の切断・ほぐしと分散の作用があった。大きなセルロース凝集体には、それを分散させる効果があった。

(b) コーンプレートを使用したレオメータの測定では、この微細処理は、粘度と弾性率を減少させた。レオクリスタでは、粘度特性がCMCなどの一般的な増粘剤に近くなって行った。

作製方法の異なる各種 CNFの形態やレオロジー特性は大きく異なっていた。応用に際し、用途に適したCNFを選ぶ必要があると思われる。

化学修飾 CNF を用いたプラスチック
複合材料の開発

滋賀県工業技術総合センター

大山 雅寿氏

化学修飾CNFを用いたプラスチック複合材料の開発

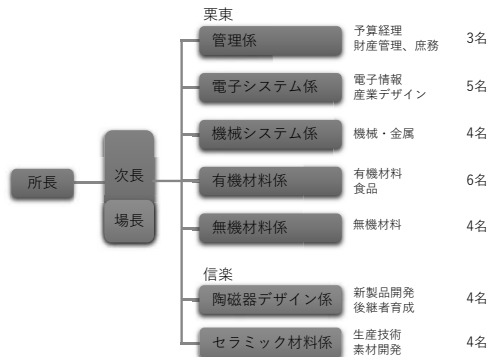
滋賀県工業技術総合センター 大山雅寿
 滋賀県立大学工学部 佐藤嘉計 徳満勝久

Industrial Research Center of Shiga Prefecture

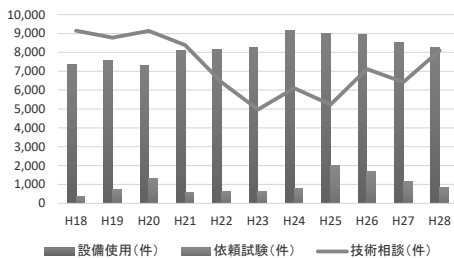
滋賀県工業技術総合センター概要



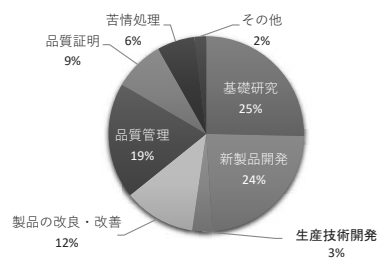
滋賀県工業技術総合センター組織図 (H29FY)



利用状況の推移 (H18-28)



設備使用内容の内訳 (H18-28)



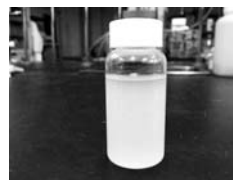
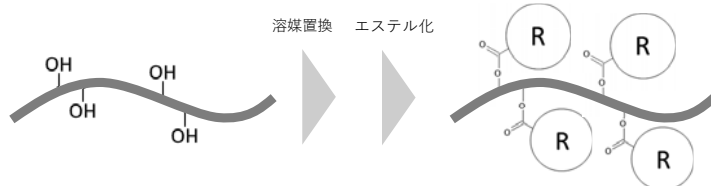
CNFの化学修飾・ポリマーとの複合化について

原料

CNF：市販CNF
樹脂：ポリスチレン（MFR = 7.5 g / 10 min）

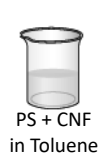
CNFの化学修飾

エステル化反応を利用してCNFの化学修飾を実施



mCNF in Toluene

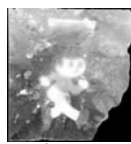
ポリマーとの複合化



キャスト
フィルム化

乾燥

プレス
シート化



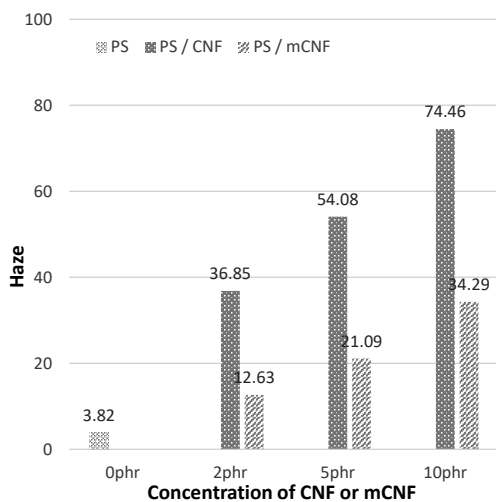
PS / CNF film



テクノサプライ株式会社 G-12型

化学変性CNF（mCNF）複合材料の物性評価

Optical haze of PS / CNF or mCNF



PS

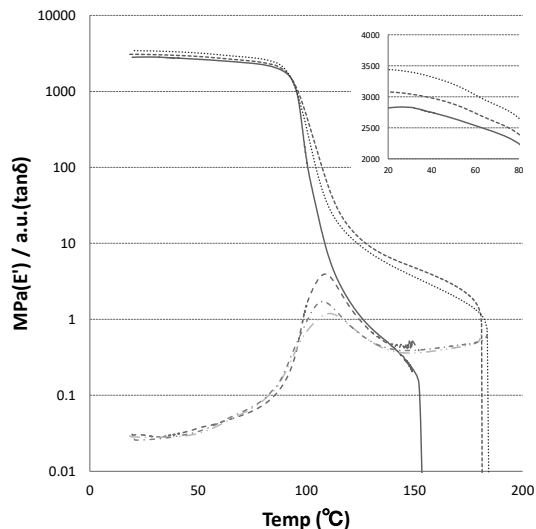


PS / CNF



PS / mCNF

PS / CNF or mCNF composite (10phr)



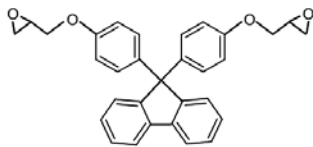
— E'(0phr) - - - E'(CNF 10phr) E'(mCNF 10phr)
- - - tan delta(0phr) - - - tan delta(CNF 10phr) - - - tan delta(mCNF 10phr)

CNFの化学修飾・ポリマーとの複合化について



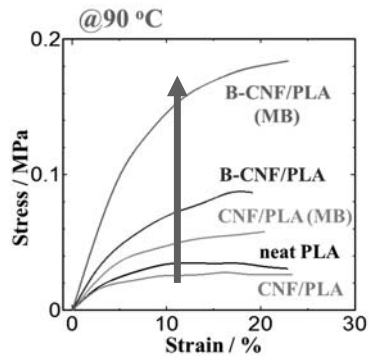
原料

カルド化合物



改質効果

- ・ CNF表面を疎水基(カルド)が覆う
- ・ フルオレン骨格がCNFの凝集を防ぐ

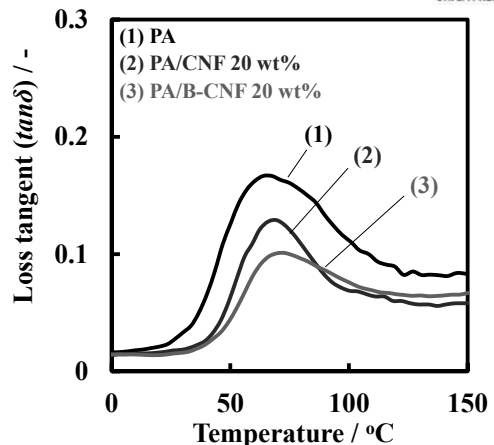
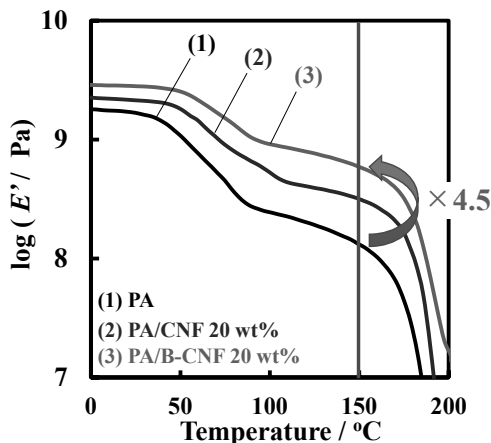


PLAにカルド修飾CNF(B-CNF)を添加することにより、高温力学物性が向上*

カルド処理したCNF(B-CNF)をポリアミド(PA)に添加することによる、高温力学物性の向上/熱膨張係数の低下に関する検討

*K. Terakura, K. Tokumitsu, A. Yamada, M. Sugimoto, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, 44(1), 39-45, (2016)
S. Katsurada, H. Sato, K. Tokumitsu, A. Yamada, M. Sugimoto, *Journal of the Society of Rheology, Japan*, 45(1), 25-32, (2017)

B-CNF複合材料の動的粘弾性測定：DMA 温度分散

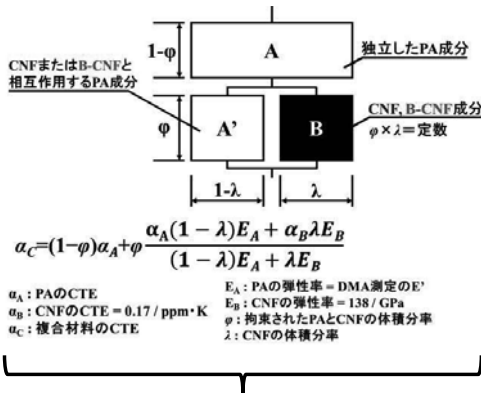


Temperature dependence of storage modulus (E') and $\tan\delta$ for PA/CNF and PA/B-CNF composites (20 wt%).

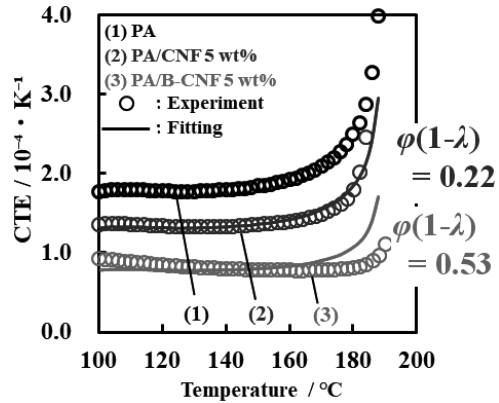
高温域での貯蔵弾性率 (E') が増加 → 力学物性の改善効果を発現

Tg温度近傍での $\tan\delta$ ピーク面積：PA/B-CNF < PA/CNF → B-CNFがPAの分子運動性を抑制

複合力学モデルを用いた相互作用の推定



相互作用するPA成分(A')の体積分率($\phi(1-\lambda)$)を算出



CTE curves of experiment and fitting for PA/CNF and PA/B-CNF composites:5wt%.

CTEの低下量: PA/B-CNF > PA/CNF

PA'の体積分率: PA/B-CNF > PA/CNF

B-CNF: PAに対する相互作用が顕著に向上

行政課題解決への取組：琵琶湖（南湖）の水草大量繁茂

水草の現況



平成6年の大湯水をきっかけに水草が急増。夏頃に湖底の9割ほどを水草が覆うこともある。



漁具による除去



専用船による除去

過剰な水草は自然環境や住民生活に影響を及ぼすことから、人力や専用船などを用いて刈取除去 (H26FY 4,215t)。

水草の用途開発



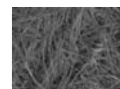
刈取除去した水草を堆肥化し、農作の皆さまにご協力頂きながらその効果を検証。



堆肥以外の水草の有効活用手法を開発し、経済活動へ組み込むことで、さらなる自律的な水草回収プロセスを構築してはいかないか？



水草



水草由来CNF



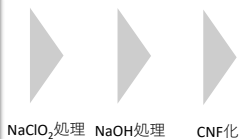
工業製品への適用

水草（コカナダモ）からのCNF作製

作製条件



琵琶湖より水草を採取

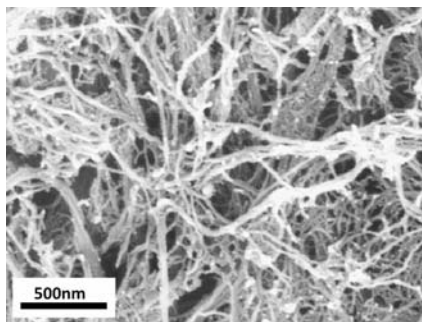


水草由来CNF

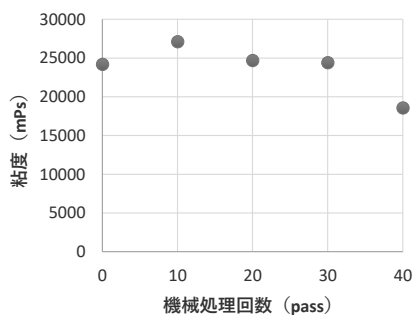


平成30年1月9日京都新聞朝刊

水草CNFの評価



SEM image of CNF



機械処理回数と粘度の関係

まとめ

- アセチル化したCNFを用い、光透過性の高い複合材料の作製に成功。
- カルド修飾CNF（B-CNF）とPAとの複合材料の可能性を検討。PAとB-CNFの相互作用の向上と力学物性の向上効果を確認。
- 琵琶湖の水草大量繁殖問題に関し、CNF化による有効活用を検討中。

C N F / P P 射出成形品の
商品展開について
(株) 吉川国工業所
鈴木 俊雄氏

CNF / PP 射出成形品の 商品展開について

株式会社 吉川国工業所
生産本部 鈴木俊雄

株式会社 吉川国工業所

- 1932年創業 (創立85周年)
- 資本金 2000万円
- グッドデザイン賞 1984年～今年まで 45点目受賞
- 本社・工場 奈良県葛城市
東京 東京都・東池袋 4月から上野に移ります。
米国 NY・Brooklyn (Like-it Inc.)
- 販売先 国内は全国の量販店・専門店・ネット販売へ
海外は北米を主力にヨーロッパ・EU・東南アジアへ

■ ペーパーミックス（紙パウダー30%/PP）

1. 当社は約10年前から紙パウダー/PP材を研究開発してきた。
2. 4年前に商品化に成功し「ペーパーミックス」とネーミングし、現在製造販売している。
3. 北米へは昨年実績で40F/コンテナ3本を販売し、成形材料で13トン使用した。
4. 『エコ材料』、『環境にやさしい材料』ということでは北米・ヨーロッパの方々は積極的に買い求めていると感じている。

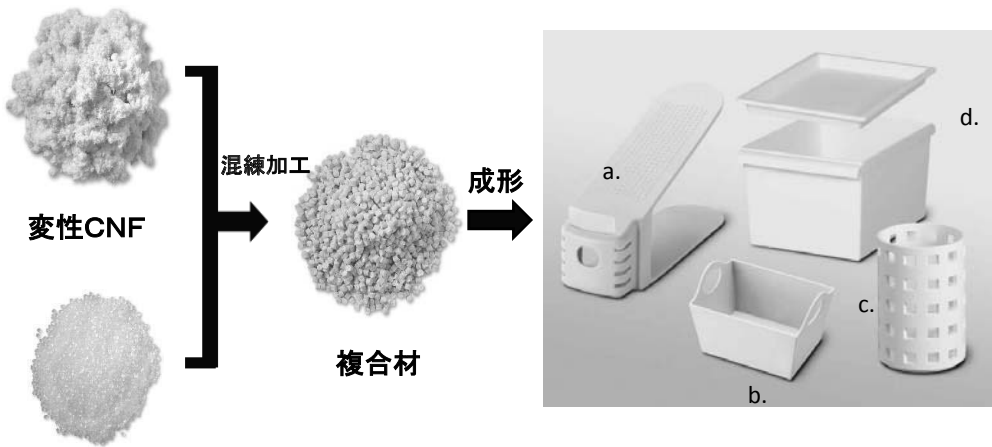
■ ペーパーミックス商品展開の一例

ミニ・バスケット



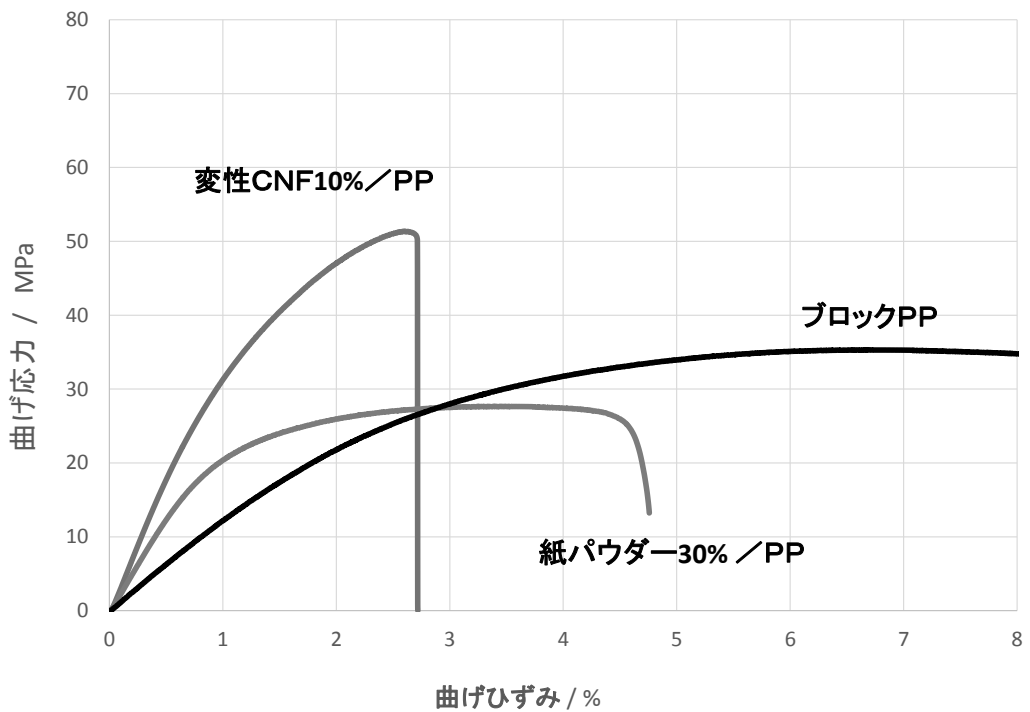
■ CNFへのアプローチ

1. CNFは「部素材産業－CNF研究会」から紹介を受けた。
2. ペーパーミックスでの混練技術をベースにCNF/PPをやってみようかと考えて始めた。
3. 星光PMC（株）様につないで頂き、変性CNFの提供を受け、開発をスタートすることが出来た。
4. 経済産業省平成27年度(2015年)補正ものづくり補助金に採択され、試作金型を作製。
5. CNF 40%の練込みを目標にし、MBの生産にトライした。
6. 2017年2月にCNF 10%/PP品で曲げ弾性率 3.9 MPa, 曲げ強度 52 MPaの物性結果が出ました。
(協力支援：京都市産業技術研究所)
7. 2017年度にCNFコンセプト成形品を試作し、海外・国内に出展。
8. 現在、物性の安定とさらなる向上を目指して努力を続けている。⇒現在、新商品として販売計画中。



当社「アースピースシリーズ」のCNFコンセプト品

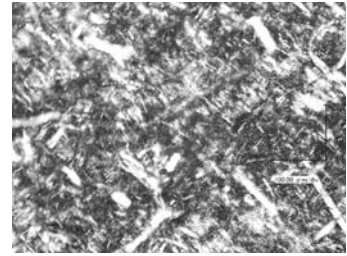
a:くつホルダー b:ミニバスケット c:ペンスタンド d:収納ボックス



■曲げ応力-ひずみ曲線の比較

■曲げ物性の比較

試料名	曲げ試験		
	弾性率 MPa	強度 MPa	破断歪 %
ブロックPP	1310	35.3	15.4
紙/パウダー30%/PP	2600	27.8	5.1
変性CNF10%/PP	3880	52.1	2.8



100μm

■変性CNF10%/PPの
偏光顕微鏡観察

■CNF材の自社商品への効果

- 1) 軽量で寸法安定性がよい ⇒ 軽くて使いやすい、商品の形がキレイ
- 2) ベース原料（PP）の3倍の弾性率 ⇒ 簡単に壊れない、耐荷重があがる
- 3) 独特の質感、温かな手触り感 ⇒ マットでシャープ!! デザインが良い
- 4) CNFは植物由来 ⇒ エコ材料、CO₂削減

2017年3月

USA シカゴ

IHA展

Int. Housewares Assoc.



2017年6月

東京ビックサイト

インテリア・
ライフスタイル東京



■深絞り成形も可能

ダストボックス新製品 (トラッシュビン)

1. 材料 CNF 5 % / PP
2. 成形機 2 8 0 トン
3. 製品サイズ
高さ 5 5 0 mm
容量 2 5 L
重量 1 3 2 0 g



■C N F 新商品の販売計画中

1. 新製品（家庭日用品）を中心に海外市場への販売を計画。
2. 国内市場へも展示会に出展し専門店へのマーケティングを検討中。
3. C N F 品は環境にやさしい製品として、2 0 2 0 年の東京オリンピック向けに東京都や区役所・病院・学校等業務用への販売を計画。
4. さらなる新製品を開発・生産予定。

各種媒体中におけるC N F分散材の製造

(株) 服部商店

中山 芳和氏

第365回生存圏シンポジウム

各種媒体中におけるCNF分散材の製造

平成30年 2月27日

株式会社 服部商店

淀工場 中山芳和

場 所:京都テルサ

会社概要

会社名	株式会社 服部商店
代表	代表取締役 服部信一郎
創業	昭和22年11月
資本金	4000万円
本社	名古屋市中区丸の内 工業薬品(無機、有機、食品添加物) 塩、合成樹脂、高圧ガス等の販売 土木用硬化剤(地盤注入開発機構指定)
淀工場	京都市伏見区淀美豆町 エポキシ樹脂(NEO ONEシリーズ) :塗床材、接着剤、補修材 シーリング材、接着剤の製造、販売

CNF(セルロースナノファイバー)の検討

■ 水系のCNF分散液の検討

- ・短繊維のパルプを用いて解繊を検討した。

繊維がほぐれると共に長さ方向も切れて
繊維長が短くなる

- ・長繊維パルプを用いると繊維長を確保できた。

パルプの種類によって様子が異なる

- ・濃度は10%程度まで上げる事ができた。

当初1%程度であったが条件検討を行い
10%程度の解繊が可能となった

3

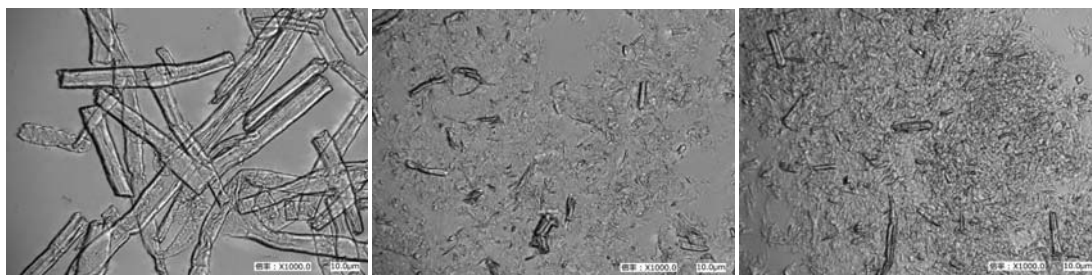
媒体:水

短繊維パルプ10% ×1000倍

解繊前

解繊 1

解繊 2



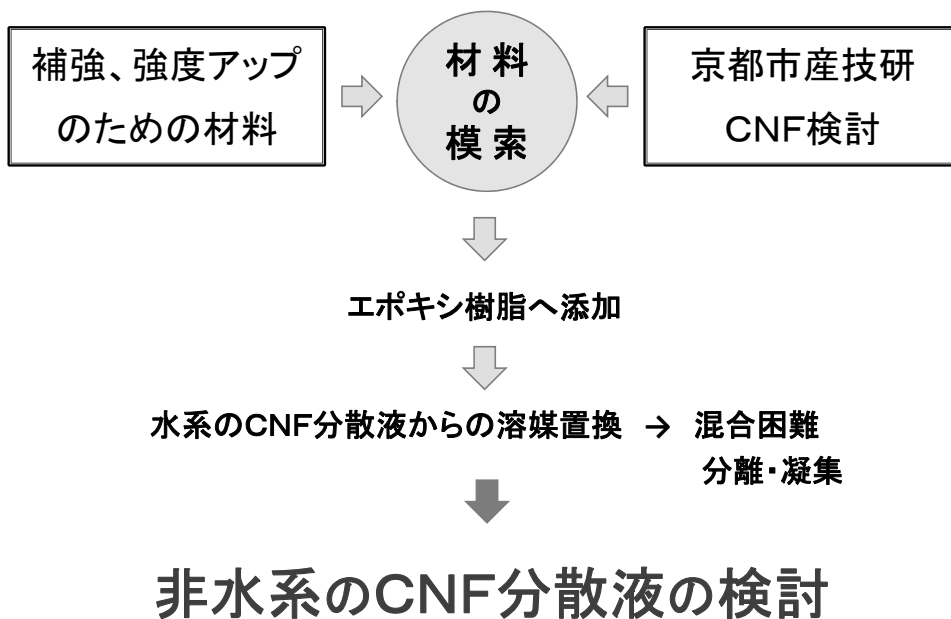
全てのスケール 10µm

長さ方向も切れて繊維長が短くなる

4

CNF(セルロースナノファイバー)の検討

CNFの検討
試作 2



5

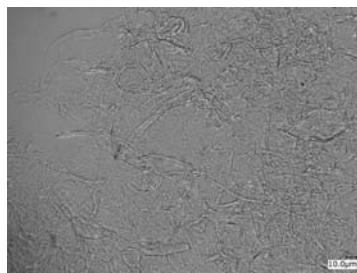
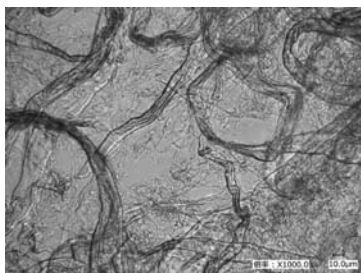
媒体: 可塑剤
パルプ 5% × 1000倍

CNFの検討
試作 2

解繊前

解繊 1

解繊 2



全てのスケール 10µm

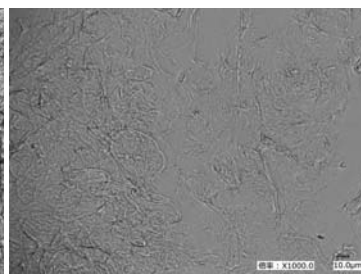
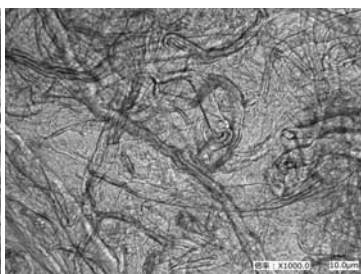
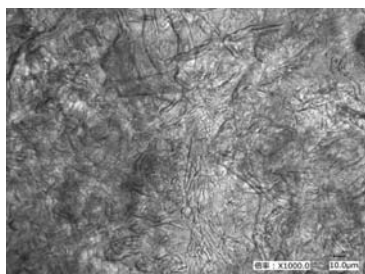
6

媒体：エポキシ樹脂用希釈剤 パルプ 10% × 1000倍

解繊前

解繊 1

解繊 2



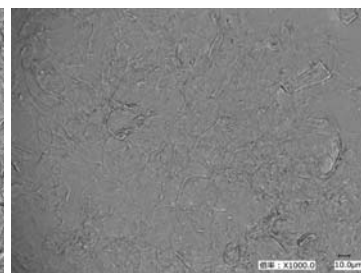
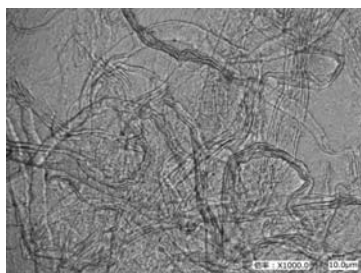
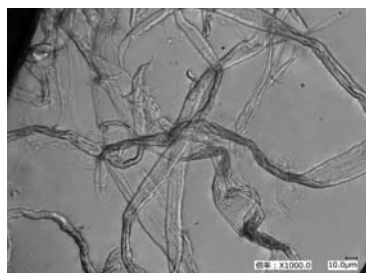
すべてのスケール μm
10

媒体：プロセスオイル パルプ 10% × 1000倍

解繊前

解繊 1

解繊 2



すべてのスケール μm
10

CNF(セルロースナノファイバー)の検討

■ 解繊結果

・試作 1

水系での解繊 → 濃度UPができた
《10%程度まで》

○樹脂組成物に、CNFの水分散材を配合
→ 分離・凝集が起こりうまく配合できない

・試作 2

目的とする組成物で想定される添加剤での解繊
→ 媒体の種類により差はあるが、
概ね解繊できた
《10%程度まで濃度UP》

○樹脂組成物に、CNF含有の添加剤を配合
→ 樹脂、添加剤等を 通常の設備で混練でき、
容易にCNFを組成物に導入できる。

9

CNF 分散材の実用化の方向

■ 期待できる特性

・強度が上がる

強度を上げることにより、利用範囲が広がる

・少量の添加で粘度が上昇

非水系での増粘剤は少ない
従来の増粘剤は相当量の添加が必要

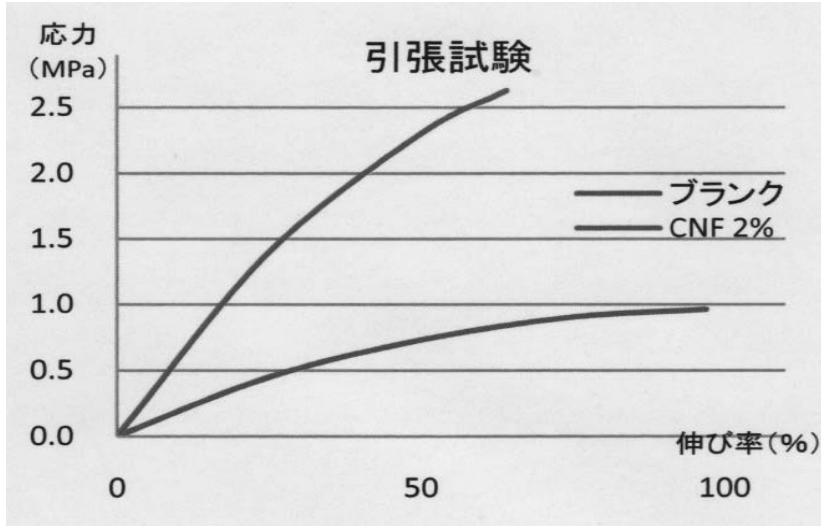
・その他想定される特性

寸法安定性の向上
耐久性、韌性などの向上が期待できる

10

CNF分散材の実用化の方向：強度UP

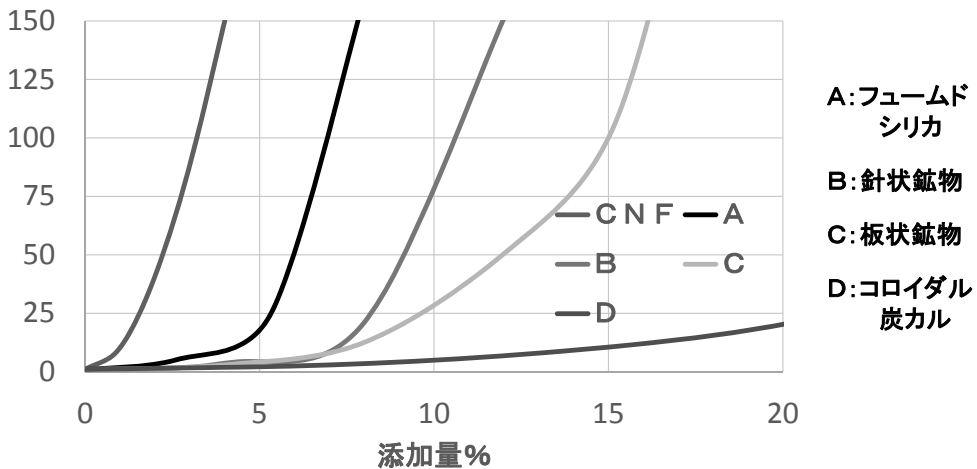
■軟質エポキシ樹脂に添加



11

CNF分散材の実用化の方向：粘度調整剤

添加量と粘度上昇



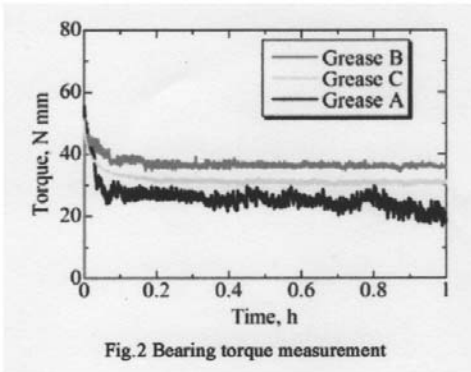
12

実用化検討の一例

■ベアリング用グリースの増ちょう材としてCNFを混入

Table 1 Characteristics of test grease

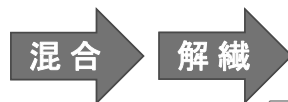
		Grease A	Grease B	Grease C
Thickener	Type	CNF	Urea	Urea
	Content rate, mass%	7.0	14.0	13.0
	Isocyanate-amine	-	MDI-Octylamine	MDI-Aniline
Base oil	Type	Ether oil		
	Kinematic viscosity, mm ² /s	32.3		
Worked Penetration		360	270	360



サンプル提供：NTN株式会社様

出典：小畑、藤原、吉野(NTN)：トライポロジー会議 2017秋高松 予稿集 F21

非水系媒体中で解繊した CNF分散体 “セナフ” (商標登録)



※サンプルを提供します
例) 可塑剤
エポキシ樹脂用希釈剤
プロセスオイル 他
※各種媒体中での解繊を受託

Nanocellulose Symposium 2018
「CNF材料を俯瞰する」
ー原料検討から自動車までー

発 行 日 平成30年 2月27日

編集兼発行者 京都大学 生存圏研究所
〒611-0011 京都府宇治市五カ庄
電話0774-38-3658

印 刷 所 株式会社 田中プリント
〒600-8047 京都市下京区松原通麩屋町東入



共催：近畿経済産業局及び地方独立行政法人京都市産業技術研究所（部素材産業 -CNF 研究会）
後援：紙パルプ技術協会、セルロース学会、（一社）日本木材学会、京都大学産官学連携本部