



Nanocellulose Symposium 2013

『生物が創り出すナノ繊維』 ～セルロースナノファイバー 広がる用途開発～

KYOTO, JAPAN February 27, 2013

主 催：京都大学生存圏研究所
京都市産業技術研究所
(財) 京都高度技術研究所
京都大学化学研究所 共同利用・共同研究拠点

ご挨拶

本日は、第220回生存圏シンポジウム・第9回バイオ材料プロジェクト『生物が創り出すナノ繊維～セルロースナノファイバー 広がる用途開発～』に多数お集まりいただき心より感謝申し上げます。

セルロースナノファイバーは、生物が作るナノ繊維です。セルロースナノファイバーには動物（ホヤ）やバクテリア（酢酸菌）が産出するものもありますが、もっとも代表的なのは圧倒的な資源量を誇る植物細胞の基本骨格物質としてのセルロースナノファイバーです。軽量、高強度、低熱膨張といった優れた特性を示すセルロースナノファイバーは、国土の7割が森林に覆われた我が国にとって、基幹産業である自動車産業、電子機器産業等の資源保障や持続的発展を大きく後押しする大型産業資材となる可能性を有しています。自国の資源で製造した高機能グリーン部素材を輸出することも夢ではありません。一方で、海外を見ますと、ナノセルロース（セルロースナノファイバー、セルロースナノクリスタルの総称）に関する研究活動は世界中で活発化しており、研究支援体制を整えた北欧・北米の国々に研究や知財面でリードされようとしています。中国のキャッチアップの速さも無視できません。一昨年からは、フィンランド、カナダ、米国の主導でISO（国際標準）化の議論も始まるなど、まさに、国家レベルでの競争の様相を呈しています。ナノセルロースに基づく我が国もの造り産業の持続的発展、関連雇用の確保のためには、川上の製紙産業から、川中の化学産業、川下の自動車・家電・建材・包装・資材産業等が協働したナノセルロース基盤技術の整備が不可欠といえます。

その様な異分野垂直連携の開発研究体制の構築を願って、セルロースナノファイバーに関する生存圏シンポジウムを平成16年より開催してきました。今回で9回目となる本シンポジウムでは、材料開発の基盤となるセルロースナノファイバーの表面化学変性に関する基調講演、様々な分野で進む用途開発の紹介、セルロースナノファイバーを用いた自動車用部材に関する共同開発プロジェクトの最終成果発表を行います。最近、本プロジェクトでは実用化につながる大きな進展が得られております。

本シンポジウムを通じて皆様が多くのお有用な情報を持ち帰り、それぞれのお仕事の中でさらに発展させていただくことを願っております。

平成25年2月27日

京都大学生存圏研究所 矢野浩之

■次 第

13:00-13:05 開会挨拶

13:05-13:45 <基調講演>

- 「セルロースナノファイバーの化学変性戦略」 京都大学 生存圏研究所 中坪文明氏 …………… 1

13:45-15:35 <第1部 研究成果発表>

- 「プリンテッド・エレクトロニクス」 大阪大学 産業科学研究所 能木雅也氏 …………… 7
- 「環境・人体調和型のナノファイバー BiNF_i-s」 (株)スギノマシン 新規事業開発本部 小倉孝太氏 …………… 17
- 「高強度ナノファイバークル」 京都大学 生存圏研究所 阿部賢太郎氏 …………… 23
- 「セルロースナノファイバー技術を利用したソフトクリームの開発」 日世(株) プレスト生産部 大西有香氏 …… 29
- 「ガスバリアフィルムへの応用」 花王(株) 加工・プロセス開発研究所 向井健太氏 …………… 33

15:35-15:50 休憩

15:50-17:50 <第2部 研究成果発表>

*本セッションの研究開発は、(独)新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)から「グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発」事業の一環として委託を受け実施いたしました。

- 「研究プロジェクト紹介」 京都大学 生存圏研究所 矢野浩之氏 …………… 41
- 「変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の補強①」
王子ホールディングス(株) 研究開発本部 五十嵐優子氏 …………… 43
- 「変性セルロースナノファイバーによるポリオレフィン樹脂の補強②」
星光PMC(株) 新規開発本部 片岡弘匡氏 …………… 47
- 「ポリオレフィン補強用高分子分散剤」 京都大学 化学研究所 榎原圭太氏 …………… 51
- 「変性セルロースナノファイバーによるポリアセタールの補強」
三菱エンジニアリングプラスチックス(株) 第3事業本部 永井雅之氏 …………… 57
- 「変性セルロースナノファイバー強化樹脂材料の発泡成形」 京都市産業技術研究所 伊藤彰浩氏 …………… 61
- 「変性セルロースナノファイバー強化樹脂の微細構造」 三菱化学(株) 開発技術研究所 佐野博成氏 …………… 67

17:50-18:00 閉会挨拶

主 催：京都大学生存圏研究所、京都市産業技術研究所、(財)京都高度技術研究所、
京都大学化学研究所 共同利用・共同研究拠点

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

京都大学 生存圏研究所
中坪 文明氏

セルロースナノファイバーの化学変成戦略

京都大学生存圏研究所
中坪文明

はじめに

私はここ数年間セルロースナノファイバー(CNF)の表面化学変性(特にエステル化)を進めてきたが、CNFの専門家ではない。そこで、以下に記載する全ての事柄の末尾には“と私は思う”を付けて頂きたい。さて、ナノセルロースはナノサイズの径のセルロース集合体でありCNFとセルロースナノクリスタル(CNC)の総称である。最近、周知の如くナノセルロースの研究開発が、日本、北欧、北米を中心に盛んに行われている。これは、nanoという言葉を含む国際専門雑誌が57もあることから判るようにボトムアップ型ナノテクノロジー研究に刺激され、また、従来のセルロース産業あるいは紙パルプ産業を凌駕する新ナノ産業を打ち立てようとする気運の表れである。

CNFの実体は、既に、1940~1950年代に植物細胞壁の電子顕微鏡観察によりfibrilの存在が確認されていたように決して新しいものではない。この分野の研究者の誰もが知っていたように、私も学生の頃(約50年前)、樹木の組織構造の講義を受けマイクロフィブリル(MF)の存在は教えられていた。しかしながら、“CNFを抽出し利用しようとする”という誰も考えなかったことに着目し、この分野の研究を進めた、日本の矢野浩之(京大)、磯貝明(東大)、近藤哲男(九大)教授ら、および北欧、北米の研究者たちの視点は全くセレンディピティ(serendipity)と言えよう。

本講演では、まず、CNFとCNCについて概観し、その化学変性の意義とポイント、その実例としてCMFポリマー系ナノコンポジットの調製と物性、およびその展望について概説したい。

1. ナノセルロース (CNFとCNC)

ナノセルロースはセルロース分子の集合体である。セルロース分子はC1型グルピラノースが β -1,4-グルコシド結合で連結した直鎖状高分子であり、還元性と非還元性末端を持つ。モノマーユニット(無水グルコース残基)には、6位の一级水酸基と2,3位の二级水酸基があり、これらの水酸基はすべてC1ピラノース環の面と同一面内(エクアトリアル)にある。これらの水酸基を介して水素結合が形成されるが、分子内水素結合により隣接ピラノース環は180°C回転した安定立体配座をとり、その結果、セルロース分子は鎖状板状分子となる。また、分子間水素結合を介してセルロース分子は高次構造を形成する。従って、一般にセルロース分子は個々の分子としては存在しなく、高度に自己組織化した集合体としてのみ存在する。すなわち、天然では、セルロース合成酵素によりセルロース分子が合成されるが、その板状伸びきり鎖であるセルロース分子は容易に繊維状マイクロフィブリル(MF: microfibril)を形成する。このMF(径3~4nm)を、セルロース原料から機械的処理(高圧ホモジナイザー、マクロフルイダイザー、グラインダーなど)、あるいは化学的処理(TEMPO酸化、CM(carboxymethyl)化、カチオン化など)を施し抽出し、得られた、直径がnmサイズ(1~100nm)の繊維をCNFと呼称している。CNFは別名、microfibrillated cellulose, cellulose microfibrilなどとも称されるが、CNFに統一されるようである。CNFでは、セルロース分子が水素結合ネットワークを構築し、結晶、準結晶および無定形部分領域を形成するが、その結晶部分の相対的な割合を結晶化度としている。

一方、セルロースナノクリスタル(CNC)は、セルロース原料を高濃度の鉱酸(塩酸、硫酸、臭化水素酸、など)で、非結晶部分を加水分解し除き結晶部分のみを単離したものであり、別名、cellulose nanocrystal, cellulose nanowhiskerとも呼称されるが、CNCに統一されるようである。

CNF の径は処理方法により異なるが TEMPO 酸化のような化学処理を施すと 3~4nm、機械処理により木材パルプから得られるそれは 10~20nm である。最近話題の PM2.5 は $2.5\mu\text{m}$ の径であり人間の毛髪（径 $50\mu\text{m}$ ）の 20 分の 1 であるが、CNF の径は髪の毛の 1000 分の 1 のオーダーで極めて細い。その長さは一般的に測定し難いが少なくとも数マイクロン以上であり、よって、アスペクト比は 1000 以上と予想される。また、そのセルロース純度および結晶化度は原料に依存する。漂白クラフトパルプでは、結晶化度は約 76%程度で 20%程度のヘミセルロースを含むが、綿では結晶化は 90%以上とより高く、また、純度も高く 100%セルロースに近い。CNC は、CNF と異なり、高結晶化度、高純度（理論的には 100%セルロース）であるが、原料により得られる CNC のサイズ（径と長さ）が異なる。従って、CNF の化学変性改質では、セルロース原料とナノ化法の選択に着目すべきである。

2. CNF の特性

CNF の特性は、まず、ナノファイバーであることから、下記の一般的なナノファイバー特性 1)~3) と、セルロース系材料であることから特性 4) と 5) が更に期待される。

1) 比表面積効果：今、繊維の半径を r とすると表面/体積比は $2/r$ となる。すなわち、髪の毛を 1000 分の 1 の半径 5nm の繊維に分割すると、その全表面積は 1000 倍となる。

分子認識性（特定の分子、微粒子、細胞、微生物を認識、捕獲）、吸着特性：バイオフィルター、センサー、燃料電池電極材料、超高性能吸着フィルター

2) ナノサイズ効果：

流体力学特性、光学特性：超高性能フィルター、高透明度光透過性電子ペーパー

3) 超分子配列効果：

高分子鎖がまっすぐに並ぶ（CNF:水酸基が繊維軸方向に配列）：電気特性、力学特性、熱的特性：導電性繊維、モバイル燃料電池、

4) CNF の物理的特性効果：

高次構造に由来する強度（ヤング率：約 140GPa、引張り強度：3GPa：アラミド繊維（ケブラー）に匹敵する。熱安定性（熱膨張係数（CTE）：0.1 ppm/K：石英ガラスに匹敵）

5) CNF の化学的特性効果：

表面水酸基による多種多様の化学変性が可能である。

特に、4) と 5) は CNF の特性を強調し、その他のナノファイバーと差別化し得る点である。

3. CNF の化学変成

CNF の化学変性は CNF の表面水酸基を利用するが、その目的は、化学試薬による改質（例えばアルカリ処理）、水素結合による吸着を利用した表面改質、CNF の水酸基の化学反応性を利用した表面改質、すなわち CNF 誘導体の調製などがある。特に、後者の CNF 誘導体の調製では、6 位の 1 級水酸基と 2, 3 位の 2 級水酸基のエステル化またはエーテル化により多種多様な官能基の導入が可能であり、化学変性の多様性を提供する。また、その際、1 級水酸基の反応選択性を考慮すると（2 級水酸基より反応性が高い）、特定の官能基を 1 級水酸基のみに導入でき、しかも、その官能基は、CNF の繊維軸方向に約 1nm 間隔に配列すると予想されるが、特に興味深い点である。その他の官能基として還元性末端のアルデヒド基（CNC の場合はより有効）も誘導体調製の対象となり、水中でも進行するカルボニル試薬の攻撃が可能である点は重要となろう。

CNF の化学変性でキーとなる点は“表面改質”である。すなわち、上記の CNF の特性 4) と 5) を保持しつつ改質することであり、そのためには表面化学変性に限定することが肝要である。セルロース誘導体の調製では、反応時の膨潤状態により反応の様相が変化する。すなわち、セルロース繊維の膨潤の程度は、ミセル間膨潤（ミセルとは結晶領域を意味する。）—有限ミセル間膨潤（例えば、アルカリ処理など X-線回折図が変化する）—

無限ミセル内膨潤へと進み、最後の膨潤状態での化学変性は、溶解状態での反応であり、均一系での反応となる。従来のセルロース誘導体の調製では、誘導体の均一性を考慮し、均一系の反応（最も一般的な実験室レベルでは LiCl/DMAc 系）が望まれるが、CNF の化学変性では、最も不均一な条件での変性が望まれることになる。すなわち CNF の凝集をさげ（良溶媒は水）、膨潤を阻止する（トルエンなどの貧溶媒）という、矛盾を含む。

実用的には、CNF の表面化学変性ではセルロースを溶解させるエネルギーが不必要で、試薬の使用量も少なく限定される点は有利とも言える。

そこで、私達は、代表的な化学変性であるエステル化を取り上げ、CNF の一般的なエステル化法の確立を検討した。

4. CNF のエステル化—オクタノイル化、pivaloyl 化、bromoisobutyryl 化—

CNF の表面疎水化は疎水性マトリックスとの複合化の際、極めて重要な表面改質となる。バクテリアセルロースのアセチル化の報告例（酢酸溶媒置換法）があるものの、CNF の化学変性の例は極めて少ない。疎水性官能基としては各種の、C2 の酢酸から C18 のステアリン酸が挙げられる。これらの一連の CNF 脂肪酸エステルの一般的調製法を確立するために、まずはそれらの中間鎖長である C8 のオクタノイル化を取り上げた。

CNF のエステル化では脱水法が問題となる。すなわち、セルロース原料の機械処理（ここではグラインダー処理）によって得られる CNF は親水性ゲル状態で得られるが、その繊維濃度は 0.6% であり、99.4% は水である。しかも、その濃度は遠心分離法でも容易には上げられない（例えば、9000rpm、20 分の遠心でも上澄みの水はわずかである）。また、凍結乾燥すると再分散に時間を要する。例えば NMP に再分散させるためには、時々、超音波を照射し一昼夜攪拌することが必要である。その点、CNC の場合は 5% 濃度でも比較的さらったゲルで、脱水の観点からは扱いやすい。CNC の化学変性の報告は幾つかあるが、理由は、純度と結晶化度が高い点と脱水のし易さと思われる。その際の脱水法は遠心分離機を用い、アセトンまたはアルコール置換（3~4 回）後、無水トルエン置換（3~4 回）などの溶媒置換を繰り返す方法で、煩わしく、またスケールアップも困難である。そこで別の方法として、蒸留法による溶媒置換を考案しオクタノイル化を成功させた。

蒸留溶媒置換法：N-methylpyrrolidone (NMP) に CNF 懸濁液を入れ、場合によってはトルエンを加え加熱蒸留脱水する方法であり、最終的に CNF 脱水 NMP 懸濁液を得る。

オクタノイル化：得られた CNF 脱水 NMP 懸濁液に所定のピリジンと酸塩化物を加え、室温あるいは加温し所定の時間反応させた。

反応の追跡：置換度 (DS: degree of substitution) を IR 分析にて決定した。DS とは無水グルコース残基あたりの置換基の数を置換度と言う。よって、 $0 \leq DS \leq 3$ となる。

結果的にエステル化は良好に進行した。DS は時間と共に大きくなるが一定のレベルに収束し、その値は試薬の使用量に依存した。また、DS 0.55 以下では天然セルロースの cellulose-I 型 X 線回折図は変わらないが、それ以上になると変化が見られた。SEM 観察では、DS 0.55 以下ではその繊維形態は不変であるが、徐々に変化し、DS 1.92 では完全に消失した。すなわち、CNF の表面エステル化は DS 0.55 以下に抑えることが肝要である、と結論した。

その他のエステル化：立体障害の大きい pivaloyl (トリメチル酢酸) 化および bromoisobutyryl (BIB) 化 (リビング重合開始基) も同様に進行したが、DS はそれぞれ 0.32 と 0.51 以上には上がらなかった。また、後者の CNF-BIB 誘導体からの methyl methacrylate のリビング重合 (ATRP) は円滑に進行し、生成 CNF-g-PMMA の繊維径が大きくなった。以上の結果から、CNF の表面エステル化の一般的調製法を確立し得たと考えるが、上記の 3 節 ” 3. CNF の化学変性 “ で懸念した、ミセル間膨潤を惹起すると考えられる非プロトン性極性溶媒中でも、エステル化を表面に限定し得たことは意義あることと考える。また、さらに興味深い点は、立体障害の大きいエステル化では、1 級水酸基への選択的なエステル化が進

行し得ると考えられ、CNFの繊維軸に沿って置換基を1nmおきに導入し得る可能性が開けたことである。以上、上記ではエステル化について記載したが、この蒸留脱水法はエーテル化にも適用可能と考えられる。また、これらのエステル化は当初100mgスケールから開始したが、この脱水法の原理はKgスケールのエステル化にも適用され得、後述のNEDOプロジェクトのCNFの化学変性に貢献した。

5. CNFポリマー系ナノコンポジットの調製と物性

上記の4節で確立したエステル化法を適用し得られた種々のCNFエステル誘導体からポリマー系ナノコンポジットを調製しそれらの物性を調べた。ナノコンポジットはナノサイズ(1~100nm)の超微粒子がマトリックス中に分散している系をいい、この中でマトリックスがポリマーであるものがポリマー系ナノコンポジットである。ポリマー系ナノコンポジットは実用的な見地から高性能タイプと高機能性タイプに分類される。高性能とは機械的および熱的性質などの基本性能をいい、高機能とは制電性、バリア性、難燃性、光電変換機能などの特殊機能をいう。前者は一般的に市場スケールが大きく、総合的な基本性能のバランスが要求されるが、後者は特殊機能と必要最低限の基本性能を具備することが要求され、一般的に市場スケールはそれほど大きくないが採算的に有利なものが多い(中條澄著:ポリマー系ナノコンポジット,工業調査会,(2003)から)。ここでは、高性能CNFポリマー系ナノコンポジットの例として変性CNF強化不飽和プラスチック(PEとPP)の開発、高機能性CNFポリマー系ナノコンポジットの例としてCNF系有機薄膜太陽電池pin接合層の構築について述べる。

高性能CNFポリマー系ナノコンポジットの調製1—化学変性CNF強化PEの開発—:

疎水性PEのCNF繊維強化に望まれるCNFの表面化学変性は疎水化である。そこで、酢酸(C2)を始めとする6種の脂肪族カルボン酸および環状造及び芳香環を持つ脂肪族カルボン酸CNFエステルを、4節記載のエステル化法を適用し調製した。DSは約0.4に制御した。それぞれのCNF誘導体の耐熱性をTGAにて検討した後、140°CでPEと熔融混練しペレット化した。次いで、160°Cで射出成形(金型温度40°C)し、ダンベル試験片を作製し強度試験に供した。その結果、弾性率は1)最適脂肪鎖長に依存すること(C12>C18>C2)、2)鎖状カルボン酸より環状カルボン酸の方が大きい、3)更に、分岐鎖、ビシクロ環、トリシクロ環、芳香環を含むカルボン酸は大きくなること、また、脂肪鎖では一本鎖<二本鎖<三本鎖と鎖の本数が増すと大きくなることが判明した。これらの結果を踏まえ、最終的に繊維率10%で弾性率3.5GPa(PEの4.2倍)に、強度56MPa(PEの2.7倍)に達し得る官能基を見いだした。これらの結果は、弾性率の向上は、単に疎水化しマトリックスとの相溶性を向上させれば達成し得るのではなく、官能基の大きさと形状に左右され、また、PEの化学造の類似性には必ずしも一致せず、意外な結果であった。また、成型品のTEM写真から、繊維は射出方向に配向し、繊維間にはマトリックスPEのシシカバブ構造が見られ、また、CNFをシシとしカバブが垂直に伸びた構造も確認された。また、そのシシカバブ構造は導入された官能基の大きさと形状に依存することも判明した。すなわち、導入された官能基の大きさと形状は、弾性率と強度を大きく左右し、マトリックスのシシカバブ構造を制御するという、実に興味深い新知見が得られた。

高性能CNFポリマー系ナノコンポジットの調製2—化学変性CNF強化PPの開発—:

PEの場合と同様に、疎水性PPのCNF繊維強化に望まれるCNFの表面化学変性は疎水化である。そこで、6種の鎖状脂肪族カルボン酸(分岐の有無を含む)および、13種の環状造及び芳香環を持つ脂肪族カルボン酸CNFエステルを調製した。同様に、DSは約0.4に制御した。それぞれのCNF誘導体の耐熱性をTGAにて検討した後、180°CでPPと熔融混練しペレット化した。次いで、190°Cで射出成形(金型温度40°C)し、ダンベル試験片を作製

し強度試験に供した。その結果、弾性率は、1)分岐構造により、2)環状構造、ビスクロ環、トリシクロ環、芳香環の導入により、著しく向上することが判明した。これらの結果から、官能基の構造と弾性率との関係はPEの場合とほぼ同じ傾向にあり、また、TEM観察で見られるシシカバブ構造の形成もPEの場合と同様の傾向にあった。従って、PPの場合もPEの場合と同様の結果のように思われる。最終的に、繊維率10%で弾性率を4.1 GPa(PPの2.2倍)、強度58.1 MPa(PPの1.4倍)達し得る官能基を見いだしているが、官能基と物性についての結論は今後の検討課題である。なお、全体的に、分岐数と弾性率が正の相関がる事、補強率はPPよりPEの方が高いことが言えるようである。

高機能性 CNF ポリマー系ナノコンポジットの調製—CNF 系有機薄膜太陽電池 pin 接合層の構築— :

昨年、三つの研究グループ(三菱化学、住友化学、ドイツの Heliatek 社)が、長年の念願であったバルクヘテロ接合有機薄膜太陽電池(BHSC)のエネルギー変換効率10%に達したという報告は極めてセンセーショナルなものであった。しかし、それを向上させえる得るキーはまだ残されている。それは理想的 pin 接合の構築であるが、いまだに満足に行く接合の構成はなされていない。この研究はp,n型半導体特性官能基をCNFに担持させ、p-およびn型CNF誘導体を調製し、それらを島とし、それぞれn型およびp型ポリマーマトリックスを海とする、海島構造を構築し、それを理想的 pin 接合に導く計画である。そこでまず、フタロシアニンまたはP3HT(3-hexylthiophene)担持CNF誘導体をClick反応を用いて調製しフラーレン誘導体とのpin接合構築を試み、BHSCデバイスを作製し、その光電変換機能を評価した。一応の光電変換機能は認められたが、これはp型半導体機能CNFの最初の例である。これについては、CNFポリマー系ナノコンポジットの構築の観点から、更に検討を進めている。

6 利用の展望

冒頭で記載したように、ナノセルロースの研究と利用開発は世界で加速度的に進められており、これを勝ち抜いたものが世界を制すとも思われる。2010年Finland(Espoo)で行われた、アメリカ紙パルプ協会(TAPPI)主催のナノテクノロジー国際会議に出席した。その際、会場はナノセルロースに夢を追う参加者の熱気に溢れ、私自身も大いに刺激され、そのときの感動は今でも忘れない。ACSの春季大会でもCNFに関する発表は常に立ち見ができる熱狂さに圧倒された。いわゆる、関係者がCNFで沸き上がった時期と言えよう。すなわち、特に、北欧、北米の紙パルプ関連会社がCNFの未来に夢を託したからである。ところが、2年後の昨年、Canada(Montreal)で開催された同会議では、それほど熱気は感じられなかった。その理由は何か?それは“利用の出口が見つからない”ということであろう。

では、出口を如何に見出すか?CNF利用は“我々の長い長いセルロース利用の歴史の流れの支流にすぎない”、ことを取り上げると、出口はその利用の歴史と現状から見出すことも一つの道かも知れない。すなわち、“従来のセルロース利用をCNFに置き換えると如何なる可能性が見えてくるか”、を考えると、その出口が見えてくるかもしれない。

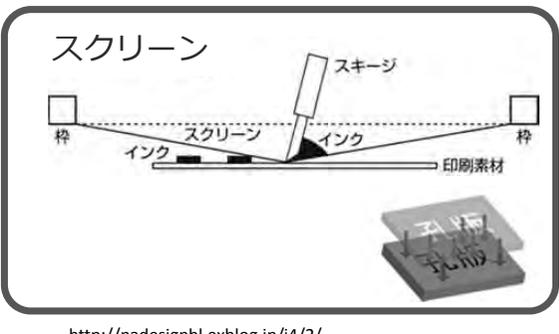
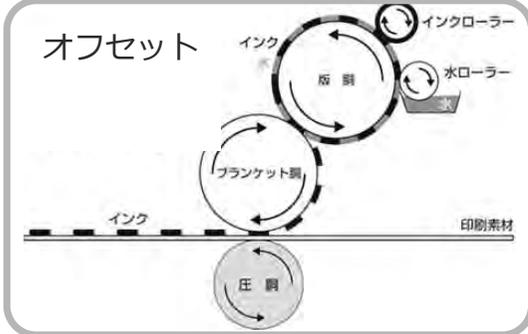
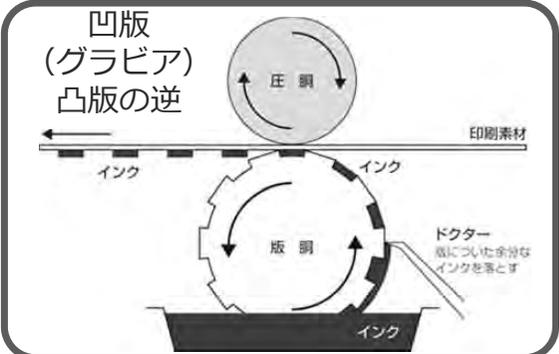
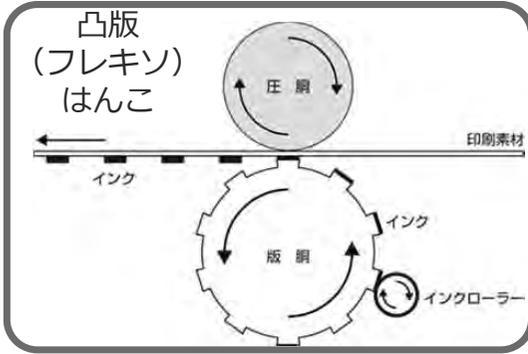
京扇子は京都を代表する伝統産業である。この扇子は扇骨加工(10工程)、下紙加工(9工程)、仕上げ(7工程)の26工程を経で製造されるが、各工程では、洗練された職人的スキルが発揮された後にあの素晴らしい京扇子ができあがる。CNFポリマー系ナノコンポジットの製造は京扇子のそれに通ずる点が在るように思われるが、確立されたものではない。セルロース原料の選択と前処理—化学変性工程—マトリックスとの混練工程—成形工程—物性評価工程とフィードバック、によって達成される。各工程では、京扇子と同様、各工程でのスキルが発揮されるべきであるが、その技術には幾つかの問題点が残されている。これらの問題が解決され十分に実用に耐え得る製品となることを期待したい。このシ

ンポジウムを機に、ナノセルロースの科学とそれに支えられた利用が発展し、持続型社会の実現に一步でも近づくことを切望する。

謝辞

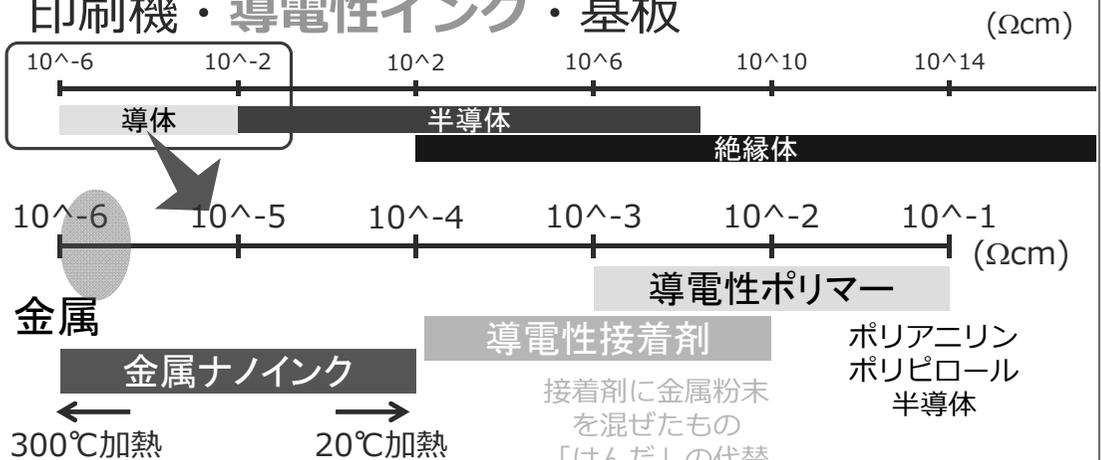
本講演内容の中で、エステル化の基礎的技術の確立では、吉田直紀氏（現住友化学、京都大学生存圏研究所修士修了）、CNF の調製および SEM 観察でお世話になった阿部賢太郎博士（京都大学生存圏研究所助教）、高性能 CNF ポリマー系ナノコンポジットの開発は NEDO グリーン・サステイナブルケミカルプロセス基盤技術プログラム（GSC）（代表：矢野浩之（京都大学生存圏研究所教授））の研究成果であり本プロジェクトの皆様、特に、CNF の化学変性を担当し日夜ご尽力頂いた、尾村春夫氏（王子製紙）山梨 尚志氏（三菱化学）、片岡弘匡氏（星光 PMC）、栗田 優氏（株式会社トライアングル）に、更に、ボルタン誘導体をご提供頂いたヤスハラケミカル株式会社様、また、高性能ポリマー系ナノコンポジットの開発は平成 23 年度科学研究費補助金（基盤研究（B）：22380096：セルロース系バルクヘテロ接合型有機薄膜太陽電池の創製に向けての基礎的研究）の支援の基で行われたものであり、CNF の化学変性では伊達 隆氏（日本製紙）、光電変換デバオスの作製と評価では佐川 尚教授（京都大学大学院エネルギー科学研究科）に深謝したい。

導電性配線の印刷に必要なもの 印刷機・導電性インク・基板



<http://nadesignbl.exblog.jp/i4/2/>

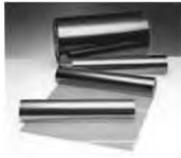
Printed conductive lineに必要なもの 印刷機・導電性インク・基板



有機溶媒に、
金属ナノ粒子や金属塩を混ぜたもの。
市販品あり、大学での研究、ベンチャー企業。
200°C以上加熱すると、金属程度の低抵抗率。



Printed conductive lineに必要なもの 印刷機・導電性インク・基板



ポリイミド



PET



薄板ガラス

	耐熱性 (°C)	熱膨張率 (ppm/K)	A4サイズ価格 (円, 厚さ50um)
薄板ガラス	500 ○	3-15 ○	10,000 ×
ポリイミド	400 ○	20-30 △	500 ×
PET	120 ×	30-50 ×	30 ○

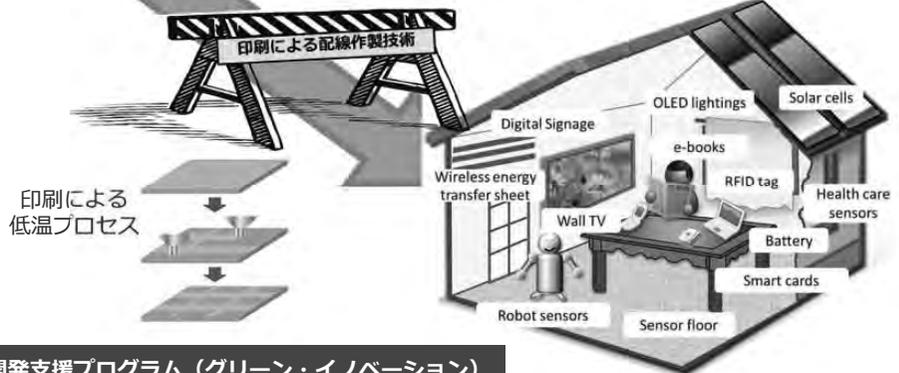
透明な紙で、デバイスを作ろう！！



「セルロースナノファイバーを用いた
プリンテッド・エレクトロニクス技術の開発」

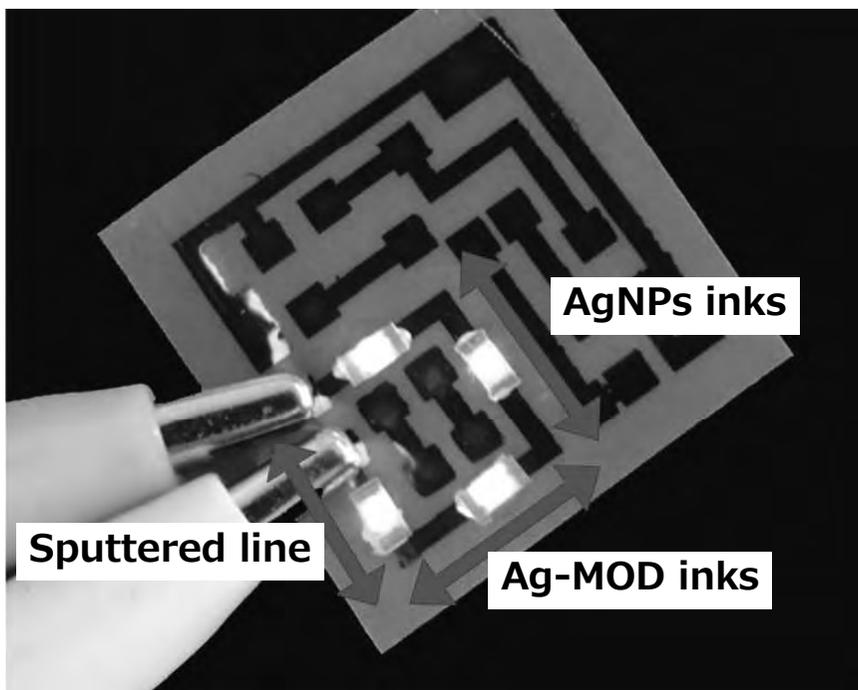
セルロース
ナノファイバー

PEが実現する未来の生活
2020年までに6兆円産業へ



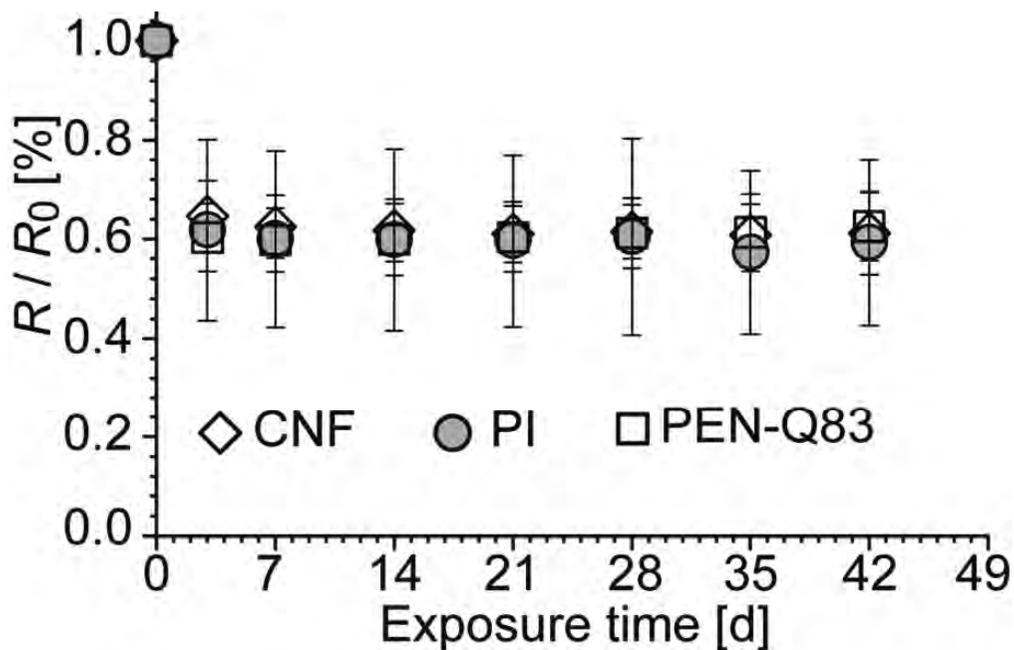
最先端・次世代研究開発支援プログラム（グリーン・イノベーション）
研究代表者：阪大 能木雅也

LED light circuits on nanopaper



Thermal reliability test @85°C · RH85%

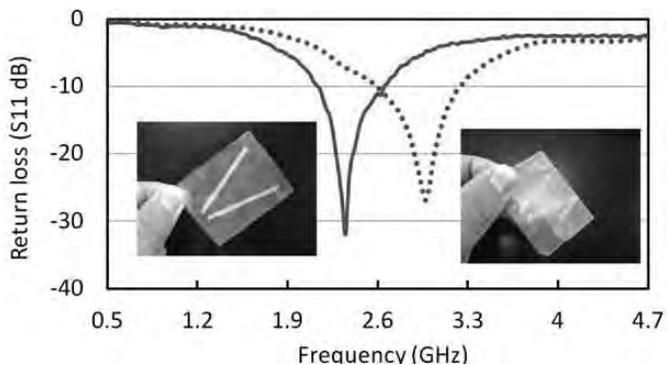
Cabot CCI-300
AgNPs 30-50nm
Dimatix Inkjet printer
200°C 30min in air



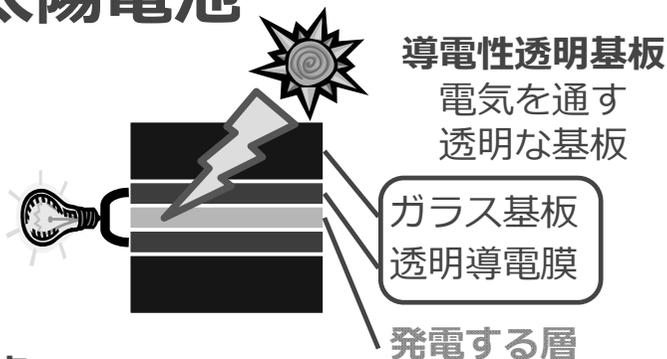
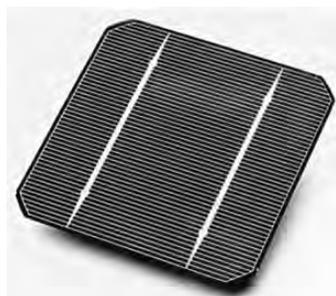
Foldable AgNW lines on nanopaper



Foldable AgNW antennas on nanopaper



折り畳める太陽電池



導電性透明基板の問題点

- × ガラス基板：割れる・重い
- × ITO透明導電膜：脆い・レアメタル

紙の特徴

- 折り畳める・軽い
- × 電気を通さない
- × 白い

Cellulose : 100%



CTE : 5-8ppm/K
Haze : 3-5%
Young's modulus : 13GPa
Tensile strength : 223MPa

Foldable transparent electrodes using AgNWs and cellulose nanofibers

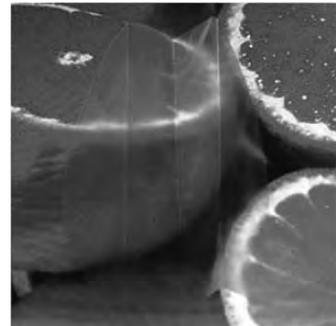
AgNW inks



Transparent nanopaper



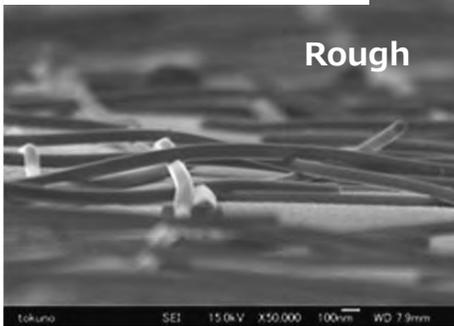
press



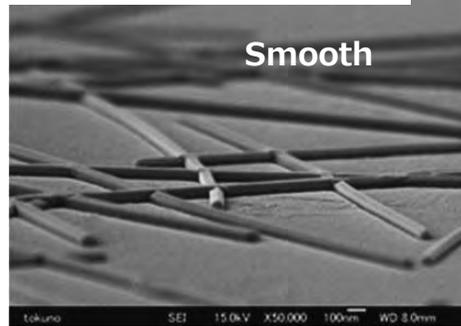
Foldable transparent electrode
10 Ω /□ @ 88%

プレスすれば、平滑な透明導電膜

加熱したナノワイヤ



プレスしたナノワイヤ



太陽光発電する紙

世界最高の変換効率：3%
(ITO・ガラス基板と同等)

ポケットに入れて持ち歩き、
いつでも、どこでも発電可能！



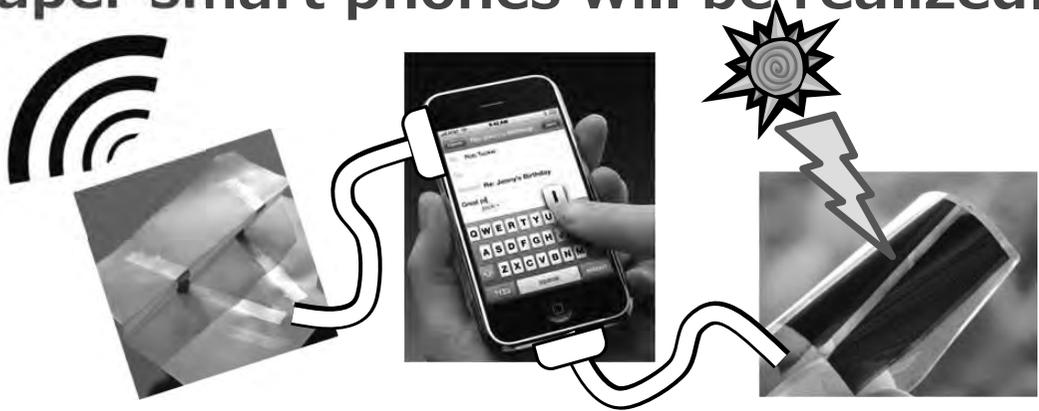
紙の太陽電池
丸めて置める・印刷で製造可能

日本経済新聞
9月27日
木曜日

大阪が開発

大阪大学の研究者が、紙の太陽電池を開発した。この電池は、従来の太陽電池よりも薄く、柔軟で、丸めて持ち歩ける。また、印刷で製造可能で、コストが低い。大阪大学の研究者は、この電池の性能を向上させるために、銀ナノワイヤと透明導電膜を用いた。この電池は、太陽光を吸収して電気を発生させる。大阪大学の研究者は、この電池の性能を向上させるために、銀ナノワイヤと透明導電膜を用いた。この電池は、太陽光を吸収して電気を発生させる。

Paper smart phones will be realized.



E-mail or Youtube will be accessed via paper antennas.
Smart phone will be charged by paper solar cells.
Their high foldability and light-weight make it high portability.



Acknowledgements

Special thanks to
Dr. Karakawa (Osaka univ. Japan)
in solar cell fabrication



Cellulose Nanofiber Materials
(Our group)



Advanced Interconnection Materials
(Prof. Suganuma group)



Partially financial supported by

Funding Program for Next Generation
World-Leading Researchers (NEXT Program)

(株)スギノマシン 新規事業開発本部
小倉 孝太氏

環境・人体調和型ナノファイバー 「BiNFi-s (ビンフィス)」

株式会社スギノマシン
新規事業開発本部

スギノマシン 概要

資本金: 23億2000万円

社員数: 約1100名(グループ全体)

本 社: 富山県魚津市



スギノマシン早月事業所
後方は北アルプス立山連峰

事業所: 国内3事業所、
8営業所

関連会社: 国内4社
海外6社(5ヶ国)



超高压技術



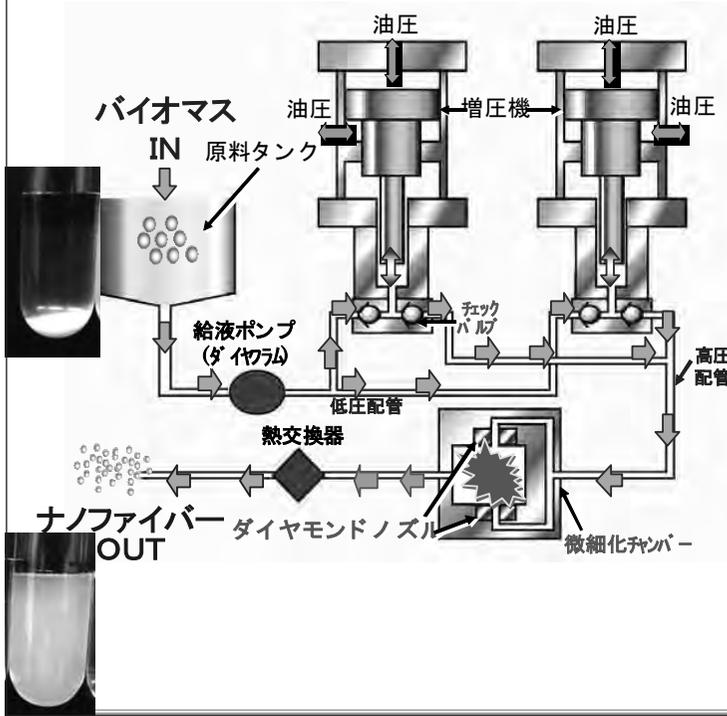
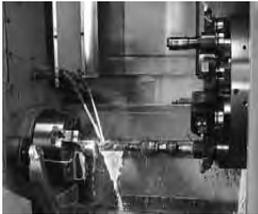
超微粒技術

Technology

超高速技術

塑性加工技術

超精密技術



湿式微細化の特長

- 連続処理による大量処理が可能
- 水のみを使用した環境調和型技術
- 物性の制御が可能 (アスペクト比など)
- 多様な用途への選択性
- バイオマス原料のメリットを保持

BiNFi-s



- ビンフィス -

BiNFi-s : Biomass Nano Fiber made by SUGINO



2 wt.% BiNFi-s



5 wt.% BiNFi-s



10 wt.% BiNFi-s

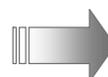
BiNFi-s表面の水酸基と水分子が水素結合するため、高い分散安定性を有する。

BiNFi-sのラインナップおよび物性

濃度 (wt.%)	BiNFi-s セルロース			BiNFi-s キチン			BiNFi-s キトサン		
	2	5	10	2	5	10	2	5	10
粘度 (mPa·s)	3,000 over	20,000 over	70,000 over	3,000 over	30,000 over	70,000 over	800 over	18,000 over	70,000 over
比表面積 (m ² /g)	100~200*			200			80		
重合度	200~550*			300			480		

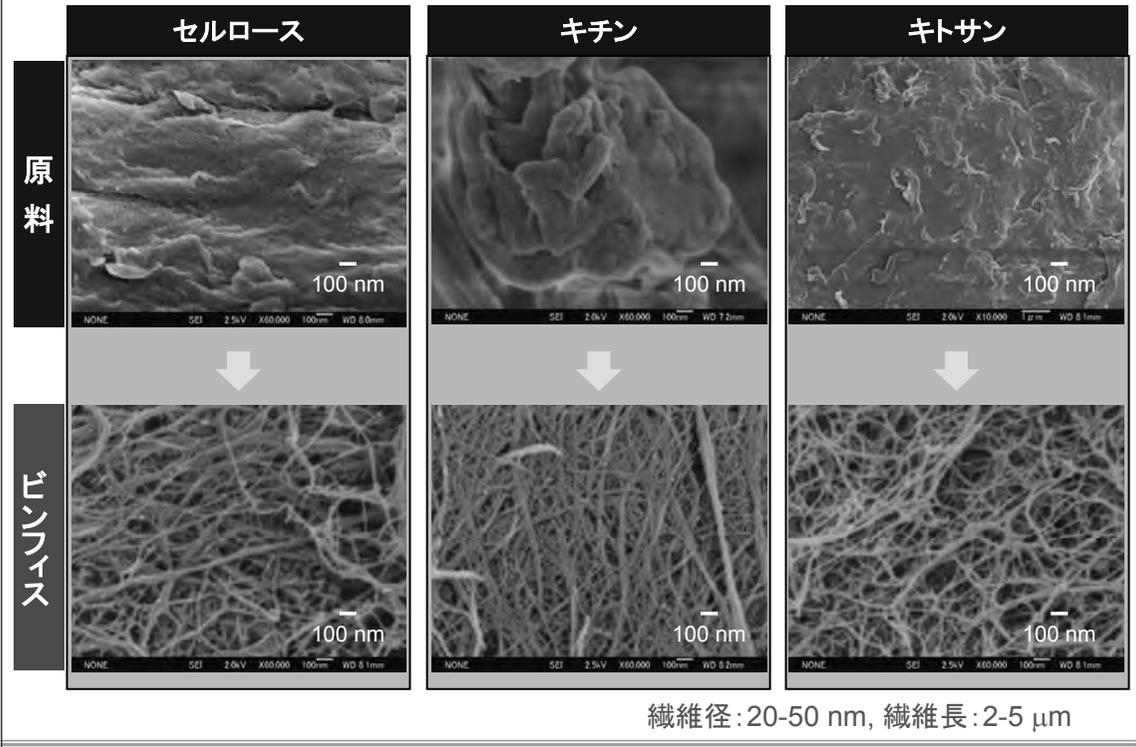
※原料のグレードにより異なる

BiNFi-sの製造方法(ウォータージェット法)では、分子間水素結合のみが切断され、グルコースのβ1-4結合は維持される。



BiNFi-sの特長

- ・高い比表面積
- ・高いアスペクト比
- ・高い結晶化度

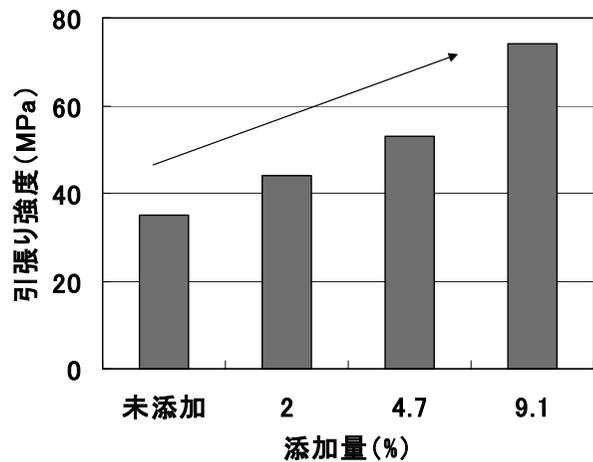


化学品業界への応用検討事例①

高強度・低熱膨張・軽量などの特性を活かした、フィラーへの応用検討



PVA+BiNF_i-sフィルム



PVA+BiNF_i-sフィルムの引張り強度

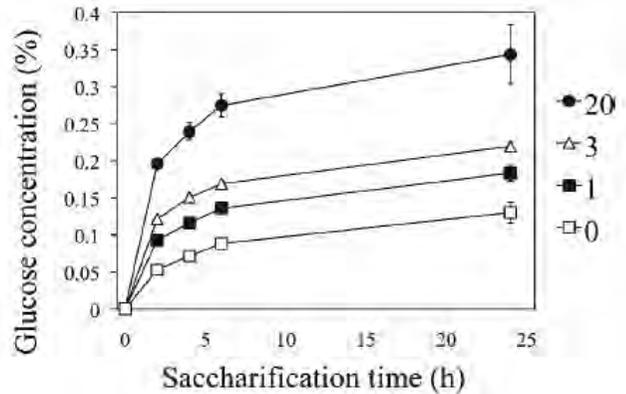
名古屋大学・小長谷教授との共同研究

化学品業界への応用検討事例②

大きな比表面積を活かし、糖化(酵素による加水分解)を高効率化



原料 BiNF-i-s 酵素
処理後



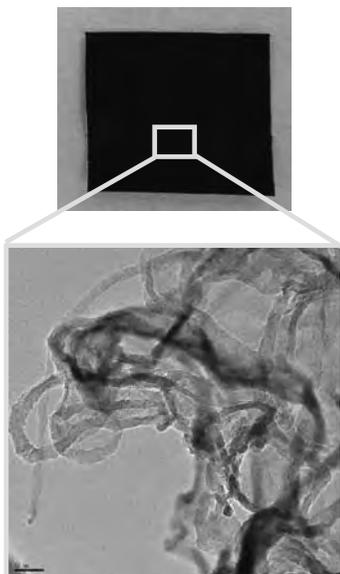
超耐熱性酵素を用いたセルロースナノファイバーのグルコースまでの分解

産総研・石川主任研究員との共同研究

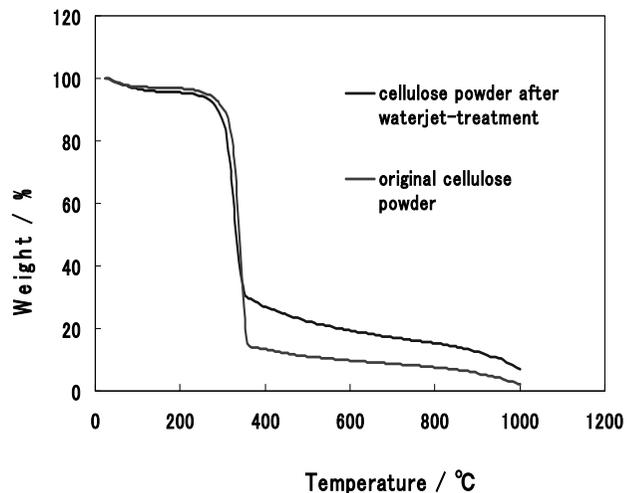


電気・電子業界への応用検討事例

大きな比表面積を活かした、電極材への応用検討



800°Cで焼成したセルロースプレート



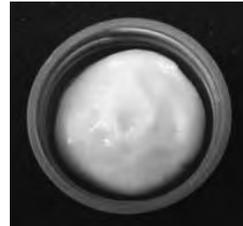
セルロースシートの炭化率

産総研・吉澤主任研究員との共同研究
富山県新世紀産業機構より補助金

抗菌・消臭・保水性向上などを目的とした、 ベース剤やコーティング剤への応用検討

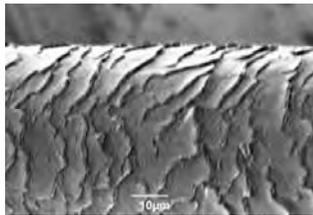


化粧品素材との乳化物

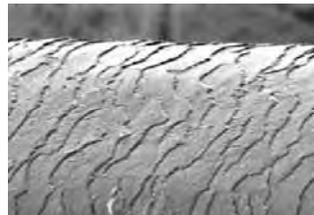


キトサンペーストの
化粧品ベース材

金沢工業大学・大澤教授
との共同開発



毛髪: 未処理

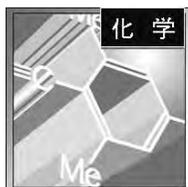


毛髪: キチン浸漬後

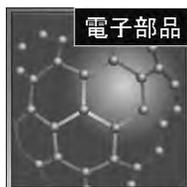
まとめ

■ BiNF_i-sは、環境・人体調和型の高性能バイオマスナノファイバー。
有機溶媒や薬品などを一切使用せず、バイオマス原料と水のみで高効率生産。
湿式微細化方式で、高比表面積、高アスペクト比、高結晶化度を実現。

■ BiNF_i-sは、様々な業界・用途に使用可能。



高強度複合材料
透明フィルム



電極材
キャパシタ



機能性添加剤
増粘剤



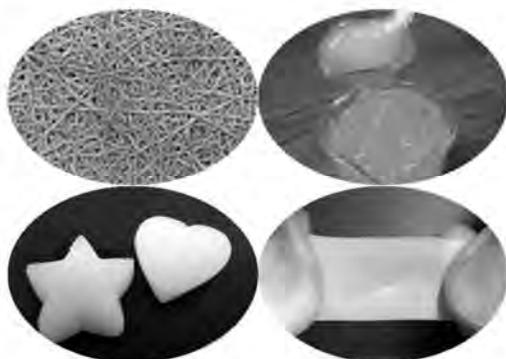
保湿剤
コーティング剤



生体適合材料
フィルム製剤

京都大学 生存圏研究所
阿部 賢太郎氏

セルロース, キチンから作製する 「高強度ナノファイバーゲル」



京都大学 生存圏研究所
阿部 賢太郎

Nanocellulose Symposium 2013
第220回生存圏シンポジウム
第9回バイオ材料プロジェクト
『生物が創り出すナノ繊維』
～セルロースナノファイバー 広がる用途開発～
2013. 2. 27 京都テルサ

セルロース, キチン

天然に存在する 「結晶性」ナノファイバー

「優れた力学特性」

高強度・高弾性
低熱膨張性
「ナノ補強繊維」

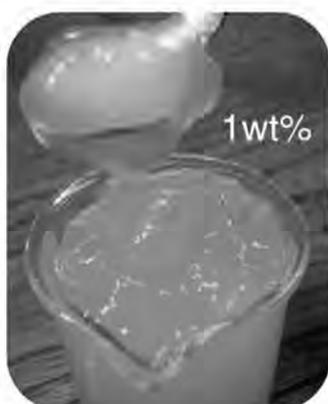
「難溶解性」

特殊溶媒の使用
または
誘導体化

セルロース, キッチン「ナノファイバー」

水には溶けないが, 親水性の大きな比表面積により水中に均一分散する

セルロースナノファイバー



この性質を利用して
結晶性ナノファイバーから
ハイドロゲルを作製



NaOH処理による簡単なゲル化

木材由来
セルロース
ナノファイバー

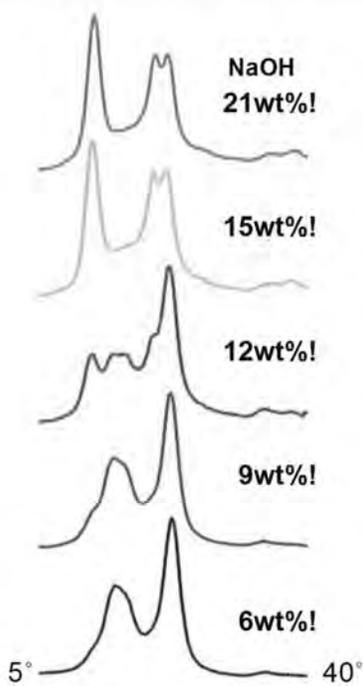
溶解不要

セルロース
ナノファイバーゲル



- ① ナノファイバー水懸濁液をNaOH水溶液中に浸漬
 - ② 内部までアルカリが浸透した後, 水中にて中和
- ※NaOH6wt%以上で安定なゲルを形成. 12wt%前後で激しく収縮.

ナノファイバーゲルの結晶性 (セルロース)



II 型



2種類の結晶性
ナノファイバー骨格を
有するゲル

結晶
変態

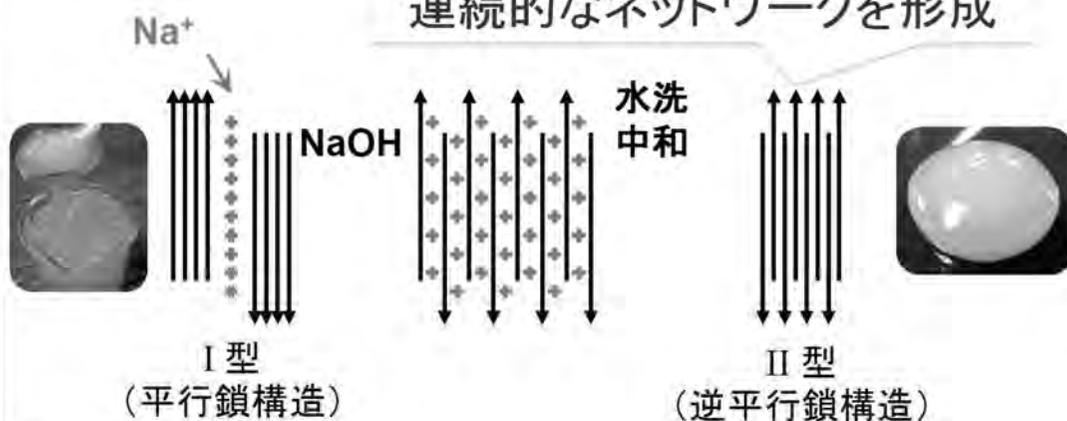
I 型



ナノファイバーのゲル化機構 (セルロース)

強NaOH処理によるセルロースの結晶変態
セルロース I型(平行鎖) → セルロース II型(逆平行鎖)

ナノファイバー同士が嵌合し
連続的なネットワークを形成

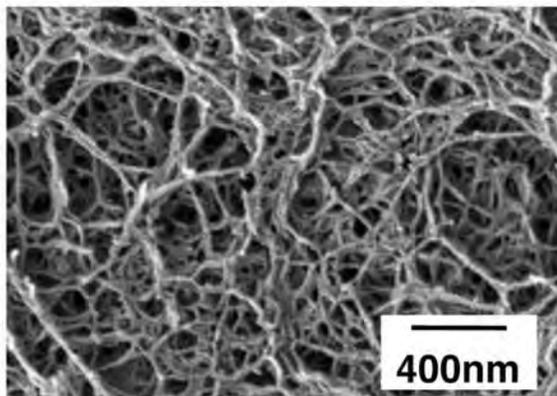
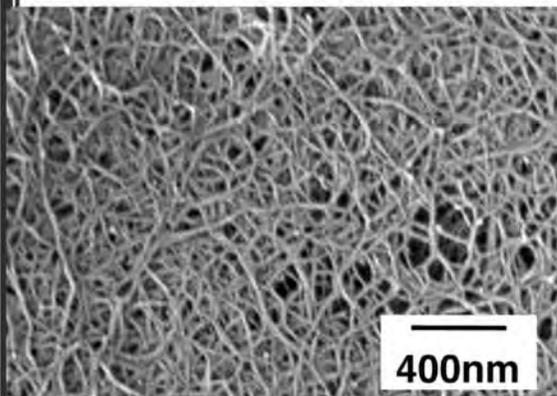


Okano & Sarko model (1985).

ナノファイバーゲルの観察 (セルロース)

I 型ゲル (9wt%NaOH)

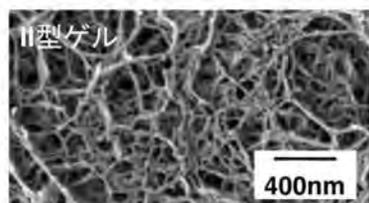
II 型ゲル (15wt%NaOH)



未処理とほぼ同じ形態

繊維径がやや太くなり
孔径も増加
ナノファイバー同士の嵌合による
連続的なネットワーク形成

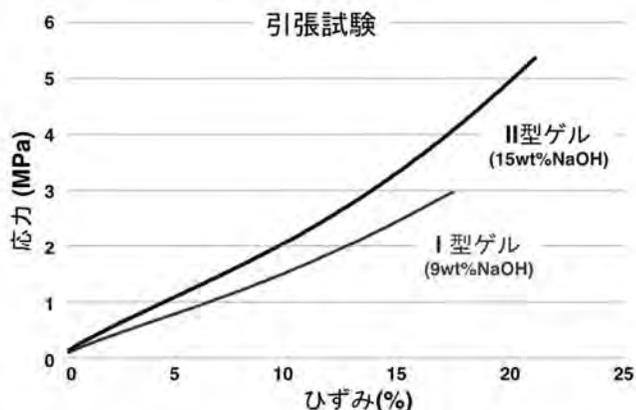
ナノファイバーゲルの強さ (セルロース)



結晶性ナノファイバーの
連続ネットワーク形成による
優れた引張特性

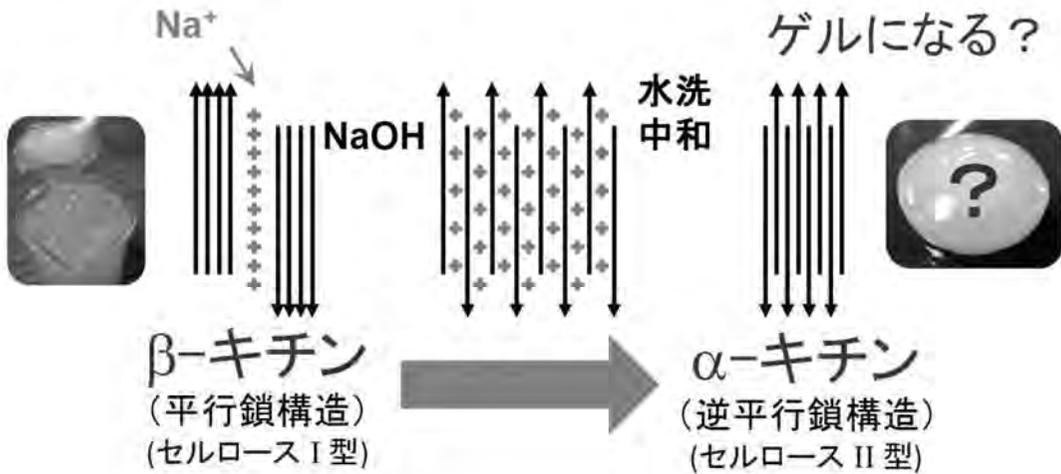
	I 型	II 型
繊維率 (wt%)	12.1	13.4
弾性率 (MPa)	21.2	35.2
引張強度 (MPa)	3.0	5.4
破断ひずみ (%)	17.5	21.1
結晶弾性率 (GPa)	138	88

Nishino et al. 1995



キチンナノファイバーのゲル化

結晶性ナノファイバー特有の結晶変態(交互嵌合)を利用したゲル化をキチンにも適用



キチンナノファイバーのゲル化

市販のキチン粉末
 α -キチン: (カニ殻)
 β -キチン: (イカの甲)

in 0.5wt%
酢酸

グラインダー
解繊(2回)

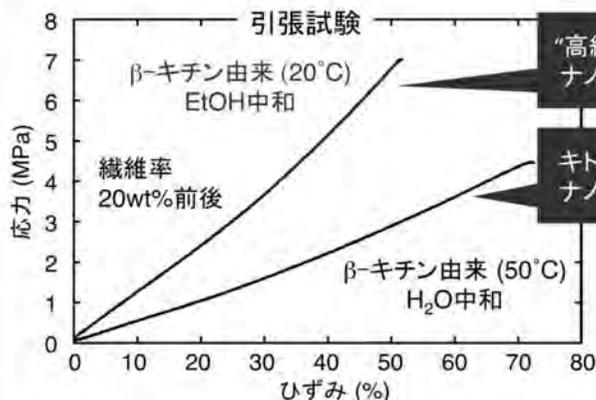
キチン
ナノファイバー

キチンナノファイバー
湿潤シート (10wt%)

NaOH35wt%以上でゲル化

β -キチン(20°C, 50°C)
 α -キチン(20°Cのみ)

ナノファイバーゲルの強さ (キチン)



“高結晶性”α-キチン
ナノファイバーゲル

キトサン
ナノファイバーゲル



静置状態で作製するため
分子鎖の乱れが少なく
「高い引張強度」を発現

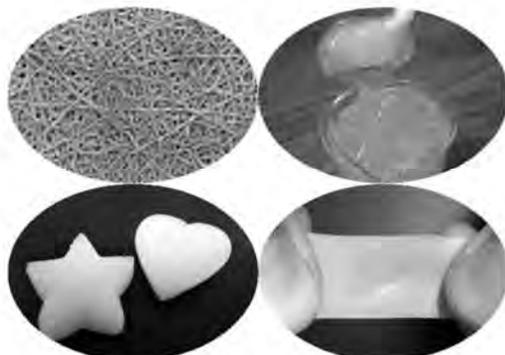
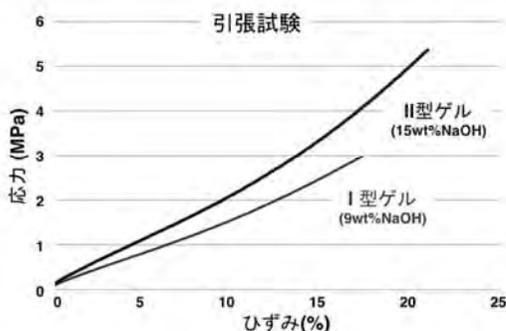
β-キチン ナノファイバー	弾性率 (MPa)	引張強度 (MPa)	破壊ひずみ (%)
20°C (EtOH)	16.6 (0.9)	7.0 (1.1)	52.2 (5.4)
50°C	8.6 (1.1)	4.4 (0.8)	67.4 (7.3)

キチンの結晶弾性率
(Nishino et al., 1999)

α-キチン: 41 GPa
キトサン: 65 GPa

セルロース, キチンナノファイバーゲル

- ・ 結晶性ナノファイバーを骨格とする高強度ゲル.
- ・ 溶解不要. 水系 (NaOHのみ) で簡便に作製
- ・ 静置状態での作製により分子鎖の乱れが少ない.
- ・ 結晶変態を利用した連続ネットワーク構造の形成.



日世(株) プレスト生産部

大西 有香氏

セルロースナノファイバー技術を利用したソフトクリームの開発



2013年2月27日 第220回 生存圏シンポジウム
日世株式会社 プレスト生産部 試験研究室 大西有香

《問題点》

ソフトクリームは口溶けが良くて、美味しい。

しかし!!

ソフトクリームは溶けやすく、
手や衣服などを汚すことがある。



溶けやすい環境では、
ゆっくりとソフトクリームを食べられない。

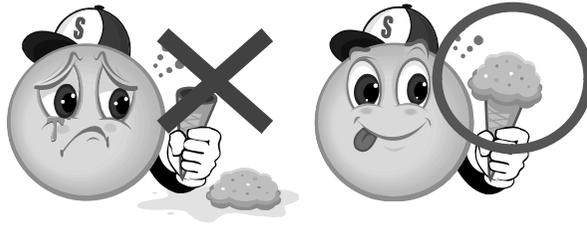
《課題》

溶けにくいソフトクリームがあれば、
ゆっくりと食べられる。



ソフトクリームを溶けにくくする。

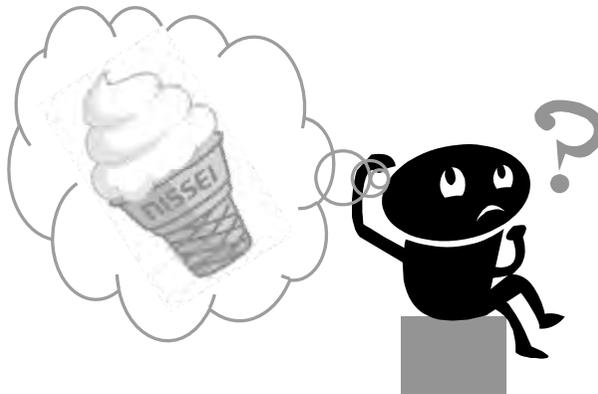
溶け出し時間を延長する。



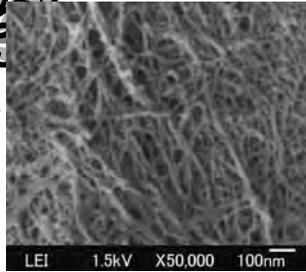
《従来技術の問題》

食品用安定剤・乳化剤検討

- ◆食感を悪化させてしまう。
- ◆風味が損なわれてしまう。



《セルロースナノファイバー(CNF)の特長》



- ・物理的安定性あり
- ・化学的安定性あり
- ・網目構造形成
- ・高チキソトロピー性
- ・高保水性
- ・高分散性
- ・曳糸性なし・・・など



ソフトクリームの溶け出し時間延長に、
CNFが有効なのは？

《試験方法》

CNFを混合したソフトクリームを作成し、
下記項目の試験を実施。

- ・品温(°C)
- ・オーバーラン(%)
空気の混入割合(以下、O.R.と記載)
- ・硬度(g)
- ・保持時間
溶けたクリームが最初に落ちる時間



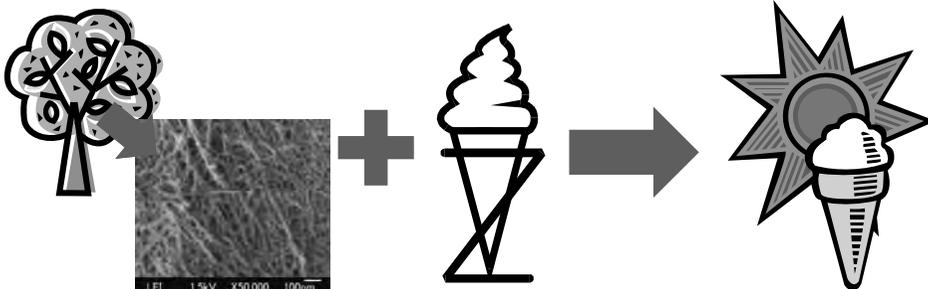
(保持時間試験の様子)

《試験結果》

	試験開始時	15分後
従来品 (品温: -5.3°C O.R.: 45% 硬度: 450g)		 <p>エッジが消滅し、全体が溶ける。</p>
開発品 (品温: -5.2°C O.R.: 44% 硬度: 480g)		 <p>エッジおよび全体が維持。</p>

《成果》

CNFによって、ソフトクリームの美味しさを損なうことなく、溶け出し時間を延長できた。



花王(株) 加工・プロセス開発研究所
向井 健太氏

ガスバリアフィルムへの応用

花王株式会社
加工・プロセス開発研究所
向井 健太

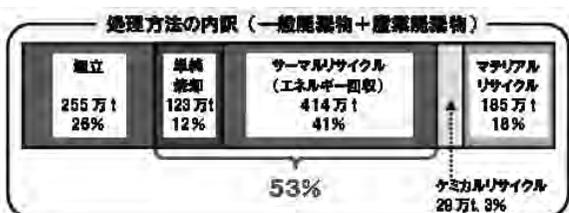
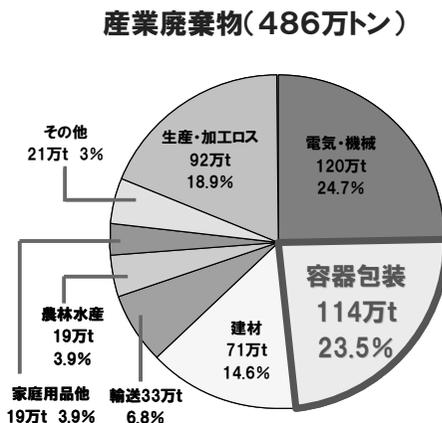
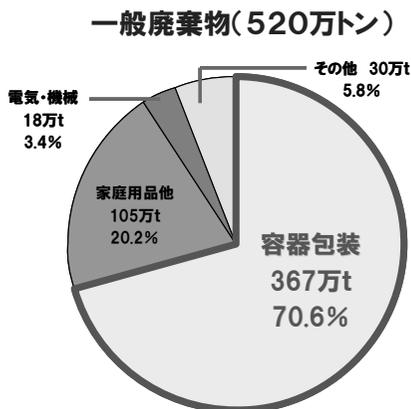
本研究はNEDOによる委託研究『ナノテク先端部材実用化研究開発／セルロースシングルナノファイバーを用いた環境対応型高機能包装部材の開発』(平成19年度～21年度)、助成事業『セルロースシングルナノファイバーを用いた環境対応型高機能包装部材の実用化技術開発』(平成22年度～24年度)の中で行われた検討です。

共同実施先: 東京大学、日本製紙(株)、凸版印刷(株)、花王(株)



開発目的

日本のプラスチック廃棄物(計約1000万t, 2005年)の内訳



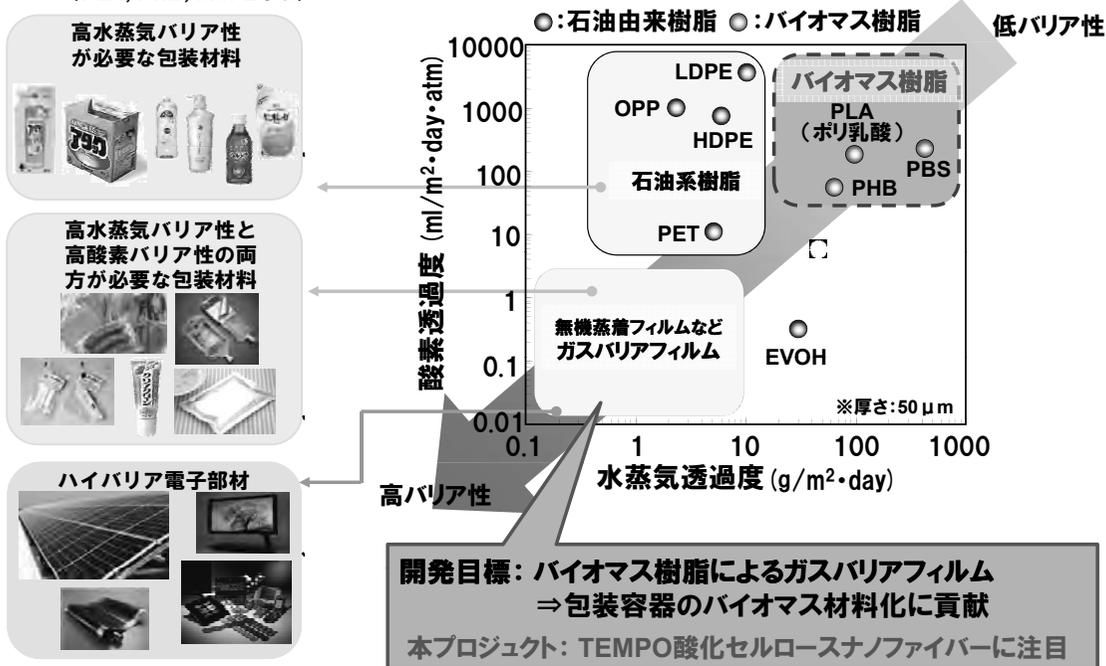
容器包装481万tのうち53%が焼却
CO₂排出量は673万トン/年
カーボンニュートラルなバイオマス
材料化への要求

*1: 出所 プラスチック製品・廃棄物・再資源化フロー図(2005年)(社)プラスチック処理促進協会

*2: 出所 廃棄物発電導入マニュアル(改訂版)資料編 (新エネルギー・産業技術総合開発機構)のデータを元に試算

開発目的

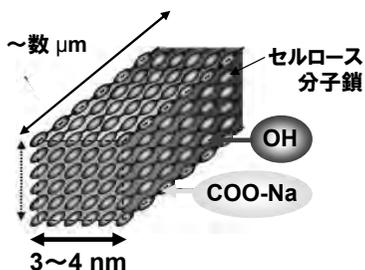
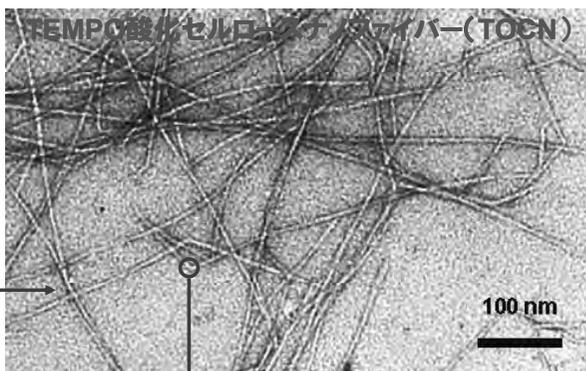
既存のバイオマス樹脂：各種ガスバリア性(酸素、水蒸気、香り等)が不足
(PLA, PHB, bioPEなど)



TEMPO酸化セルロースナノファイバー

T. Saito, S. Kimura, Y. Nishiyama, A. Isogai, *Biomacromolecules* 2007, 8, 2485-2491

TEMPO触媒酸化と機械処理によって
ナノファイバーを製造



形態的特徴:均一で、細くて長い

直径(3~4nm)、長さ(100nm~数μm)

表面特性:マイナス荷電(カルボキシル基)

水中で安定分散

構造的特徴:高結晶性

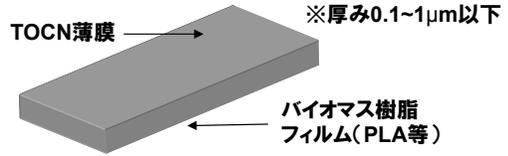
高強度・剛直(鋼鉄同等の弾性率:150GPa)

熱安定性(ガラスの1/10の線熱膨張係数)

TOCNコーティング ガスバリアフィルム

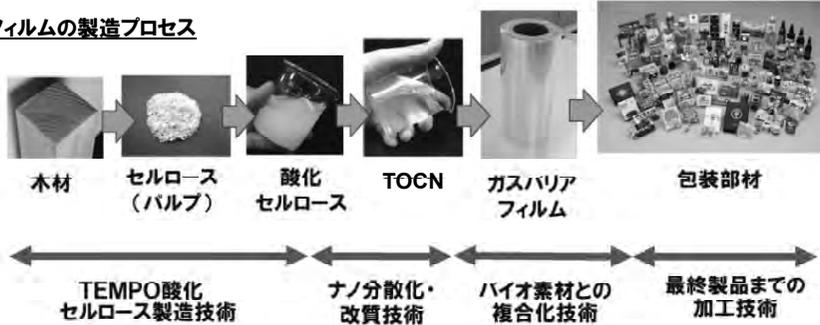
開発目標

- ① バイオマスによる材料構成
- ② コーティングによる薄膜形成
- ③ 高い透明性



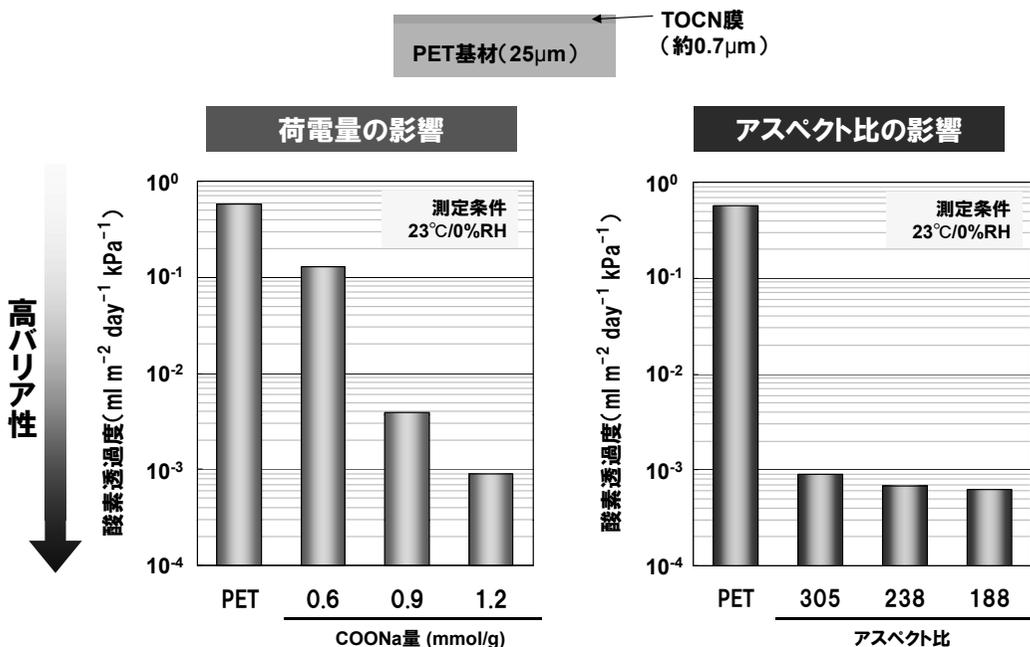
実用化に向けた技術開発

ガスバリアフィルムの製造プロセス



- ・ ナノ分散化: 荷電量(カルボキシル基量)やアスペクト比など TOCNの構造制御
- ・ 改質技術: 添加剤や複合化による高機能化
- ・ 複合化・加工技術: パッケージ化によって実用可能な包装材とする

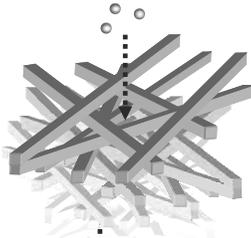
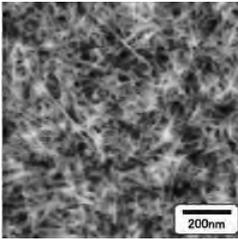
荷電量・アスペクト比とガスバリア性



高荷電量、低アスペクト比のTOCNほど高いガスバリア性

TOCN膜の構造とガスバリア性

TOCN膜表面のAFM像



酸素分子
(0.3nm)

ランダム配置の構造モデルでは
高い酸素バリア性を
説明できない

H. Fukuzumi, T. Saito, S. Iwamoto, Y. Kumamoto, T. Ohdaira, R. Suzuki, A. Isogai, *Biomacromolecules* 2011, 12, 4057-4062

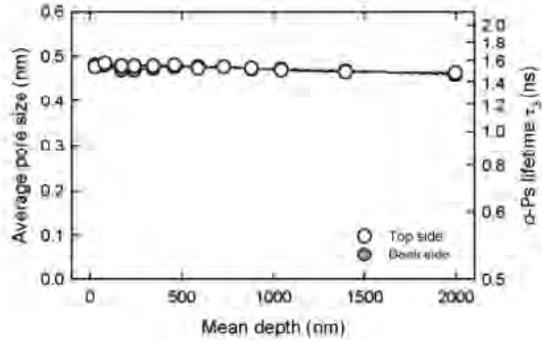


Figure 4. Dependence of pore size or o-Ps lifetime τ_3 on the mean depth from the top or bottom surface of self-standing wood TOCN-COONa film determined by PALS in vacuum.

陽電子消滅法より、TOCN膜内部の孔径は
約0.48nmと報告

非常に緻密性の高い膜構造

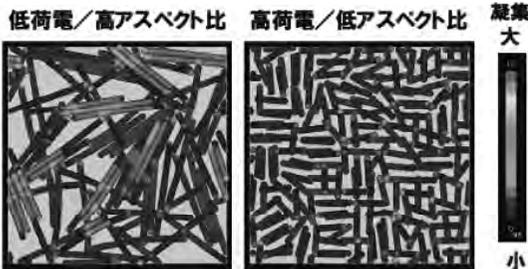
TOCN膜の構造とガスバリア性

<SNAP-L(Liquid)による仮説検証>

SNAP: 東京大学(化学プロセス工学 山口研)作成の構造形成シミュレーター



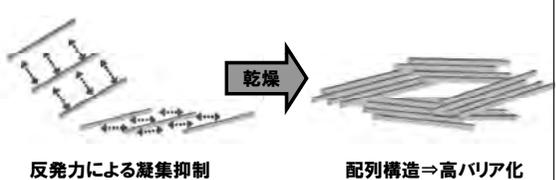
乾燥後のTOCN(1層膜)の構造 上面図



高荷電量

- ・斥力により粒子凝集を抑制し均一な隙間形成
- 低アスペクト比
- ・ブラウン揺動力により整列

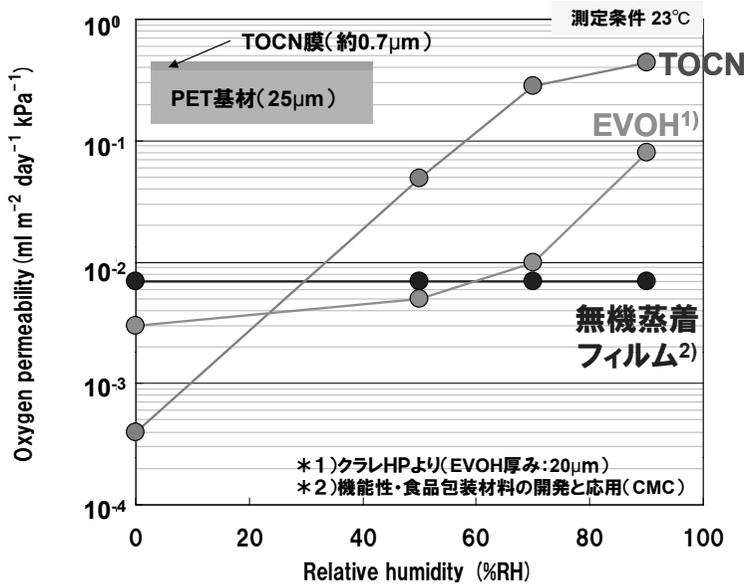
<推測される構造形成モデル>



荷電量を増やし、短繊維化するほど
自己組織的な配列が促進

湿度依存性

乾燥環境下では市販ガスバリアフィルムに対して、圧倒的に高酸素バリア性

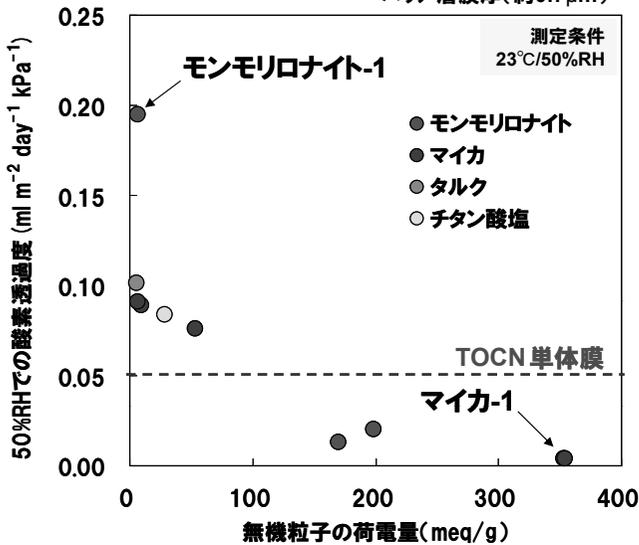


課題: 高湿度環境下では、酸素バリア性が低下する。

無機粒子による耐湿化

無機粒子の負荷電量とナノコンポジット化

TOCN / 無機粒子 = 10 / 1 (質量比)
バリア層膜厚 (約0.7μm)

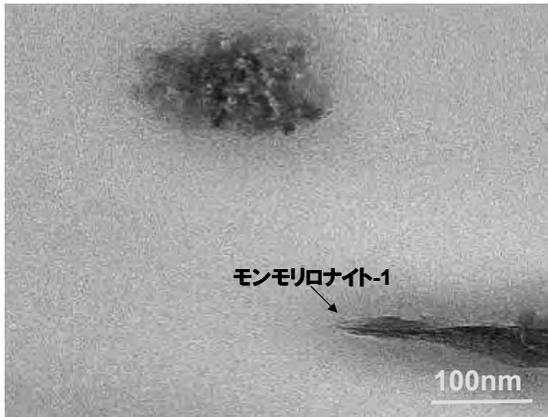


高荷電量の無機粒子ほど湿度環境下でも高酸素バリア性

無機粒子による耐湿化

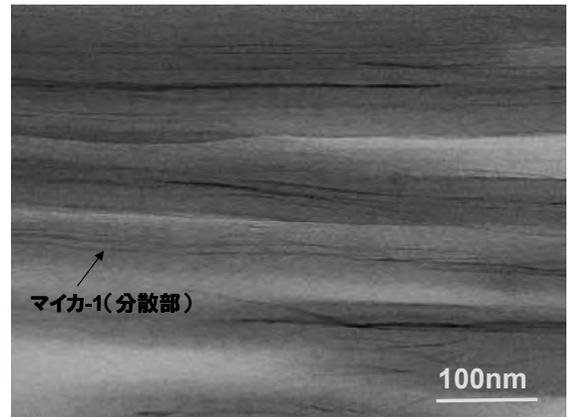
※ TOCN/無機粒子 = 10/1 (質量比)

TOCN/モンモリロナイト-1



無機粒子が凝集した状態で
TOCNマトリクス中に存在

TOCN/マイカ-1

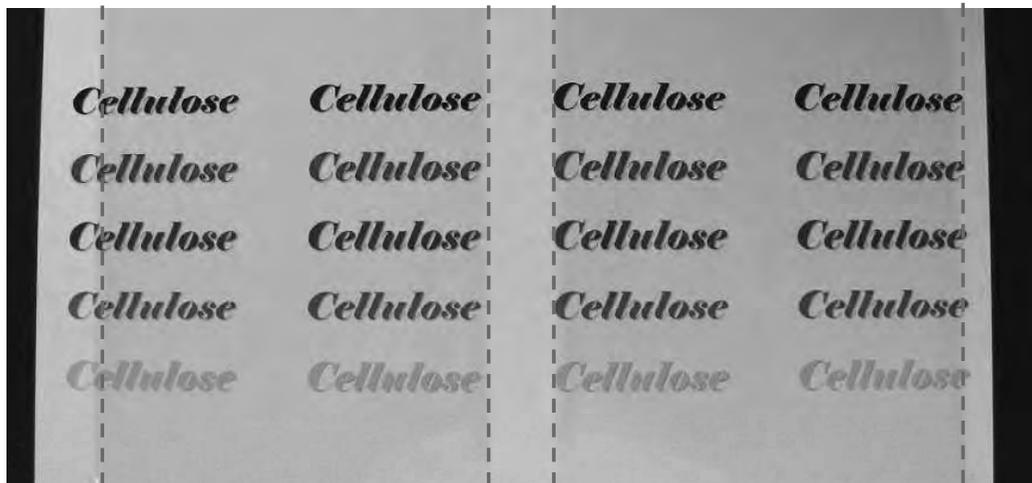


無機粒子の結晶1枚が単独で分散。
TOCNと層状のナノ構造を形成。

無機粒子による耐湿化

TOCN単体膜

TOCN/マイカ



ヘイズ値 = 4%

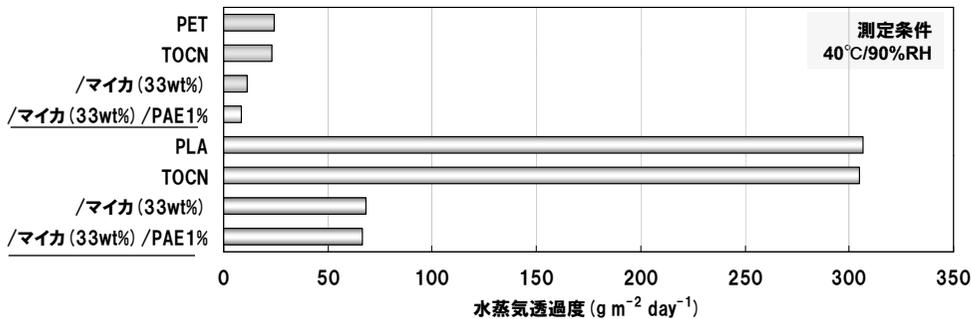
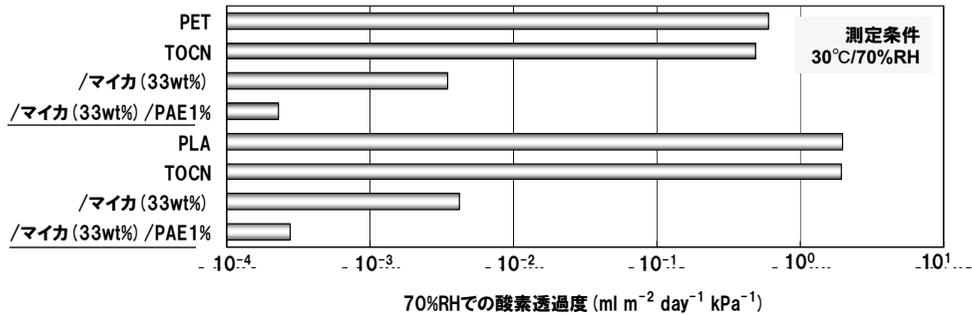
ヘイズ値 = 4%

ナノレベルで分散しているため、透明性も維持

架橋剤による耐湿化

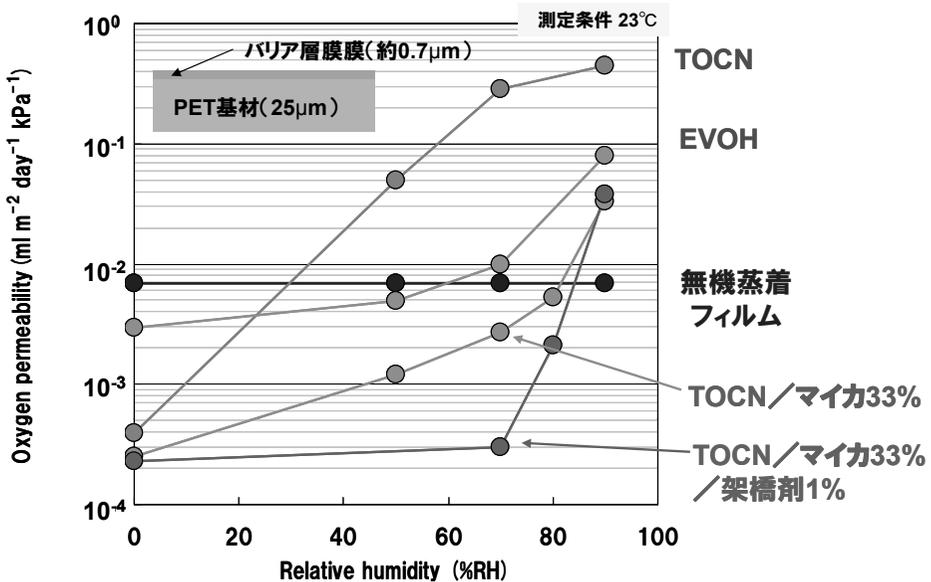
TOCN繊維間を架橋することで、湿度による膨潤を抑制

※ PAE(ポリアミンエピクロロヒドリン)



架橋剤により耐湿性向上。酸素バリア性、水蒸気バリア性ともに効果有り

まとめ



- ◆ TOCNの酸素バリア性は、乾燥環境下では無機蒸着フィルム以上
- ◆ TOCNと板状無機粒子のナノコンポジット膜で、80%RHまで高酸素バリア性維持
- ◆ 現在、弊社商品等で実用評価を実施中

第 2 部

京都大学 生存圏研究所
矢野 浩之氏

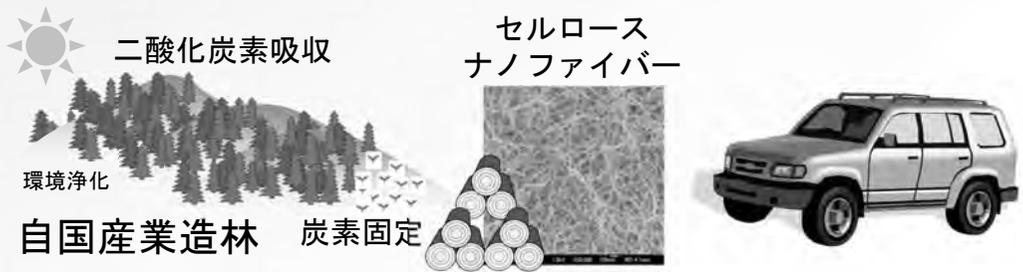
2010.3～2013.2

NEDO グリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術 プロジェクト名:セルロースナノファイバー強化による 自動車用高機能化グリーン部材の研究開発

プロジェクトメンバー: 京都大学生存研に集中研

京都大学生存研、京都市産技研、京都大学化研、
王子製紙(株)、三菱化学(株)、DIC(株)、星光PMC(株)

アドバイザー: トヨタ車体(株)、日産自動車(株)、スズキ(株)、(株)デンソー、
パナソニック(株)、日本ペイント(株)、(株)日本製鋼所

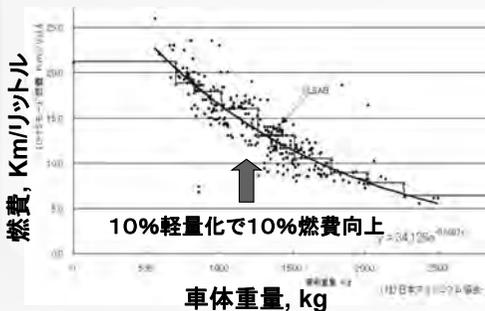


研究開発の目的: CNFによる自動車の軽量化

自動車では、軽量化による燃費の向上、排出二酸化炭素の削減の観点から、部材のプラスチック化が進められている。

本PJでは、軽量・高強度・低熱膨張のセルロースナノファイバー(CNF)により既存のプラスチックやバイオ系プラスチックを補強し、自動車に使える高機能化グリーン部材とするための基盤技術を開発する。

車体重量と燃費の関係
(2003年10月, ガソリン乗用車)



車体の軽量化は燃費を大幅に向上。

大型グリーン部素材



王子ホールディングス(株) 研究開発本部

五十嵐 優子氏

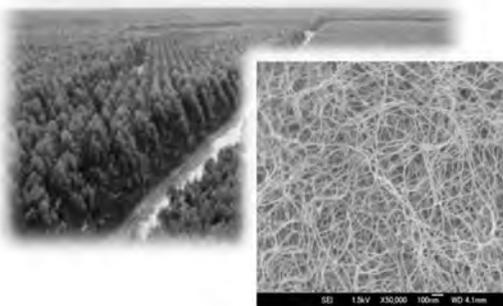
変性セルロースナノファイバーによる ポリオレフィン樹脂の補強①

王子ホールディングス株式会社
京都大学 生存圏研究所

星光PMC株式会社
DIC株式会社
京都市産業技術研究所

○五十嵐 優子(京都大学出向)
矢野 浩之、中坪 文明、
奥村 博昭、蕪崎 大輔
佐藤 明弘、吉村 知章、片岡 弘匡
新谷 和弘、竹内 陽子、田中 幸治
仙波 健

CNFとポリオレフィンの複合化

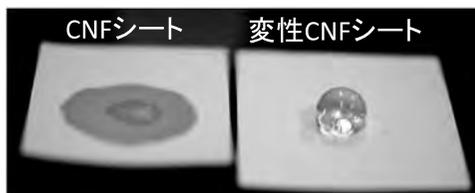


CNF表面を疎水化
⇒ 相溶性を解決！

CNFの特徴

- 再生可能資源
- 高強度、軽量、低熱膨張
- 親水性(ポリオレフィンと混ざらない)
- 製造コストが高い

パルプを原料とすることに成功
⇒ 生産性が向上！



↑水を滴下



概要

■ 本プロセスではパルプを原料としたシンプルな方法でCNF強化材料を製造

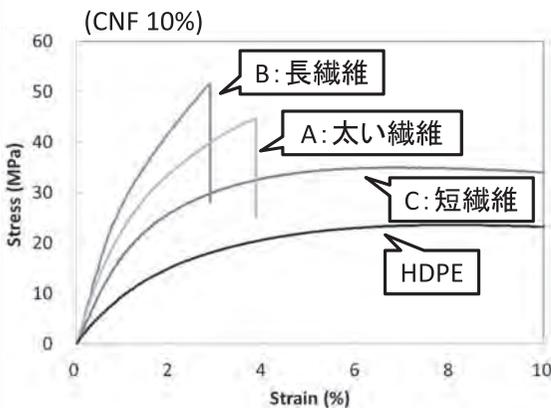
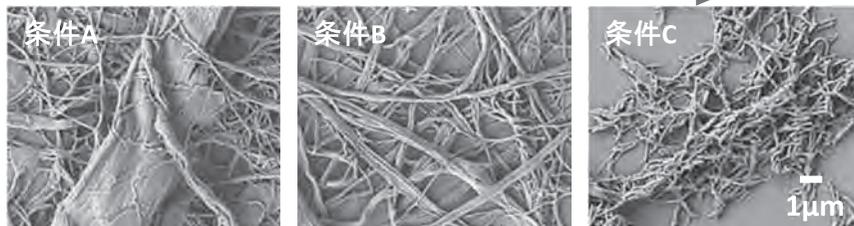


■ 混練条件を改良し変性パルプのナノ化促進に成功した



(X線CTスキャンで強化材料を観察)

CNF形状と引張特性



引張特性	HDPE	A	B	C
弾性率(GPa)	0.8	2.5	3.2	1.5
強度(MPa)	23	45	51	35

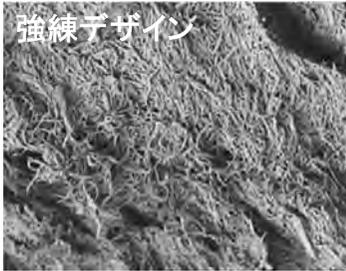
- ナノ解繊しても短繊維化により物性低下
- 細く長いCNFの製造が重要

混練条件とナノ解繊

スクリーデザイン



スクリー回転数



1μm

- 混練条件の改良によりナノ解繊促進
- 条件の組合せにより短繊維化の抑制が可能

まとめ

- CNFの短繊維化を抑制したナノ化方法が強化材料の性能向上に重要
- 混練条件の改良により変性パルプのナノ化を促進し性能向上に成功
- PP樹脂への適用も可能

星光 P M C (株) 新規開発本部
片岡 弘匡氏

変性セルロースナノファイバーによる ポリオレフィン樹脂の補強②

星光PMC株式会社 新規開発本部 ○片岡弘匡(※)、吉村知章(※)、佐藤明弘(※)
京都大学 生存圏研究所 矢野浩之、中坪文明、奥村博昭、蕪崎大輔
DIC株式会社 新谷和弘(※)、竹内陽子(※)、田中幸治(※)
王子ホールディングス株式会社 五十嵐優子
※京都大学駐在

概要

- ・従来の変性セルロースナノファイバー(CNF)、変性パルプよりもポリプロピレン(PP)と親和性の高い新規変性CNF、および新規変性パルプを開発した。
- ・新規変性パルプでPPを強化することで、PPの強度や熱特性を大幅に向上させることに成功した。
- ・変性パルプ強化ポリエチレンのスケールアップ検討を行った。

緒言

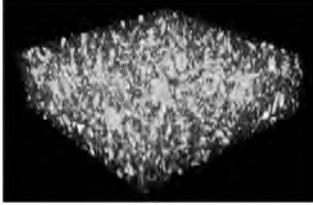
- ・セルロースナノファイバー(CNF)は木材や草本等より得られる再生可能資源であり、軽量、高強度、低熱膨張等の優れた特性を有することから、近年、CNFを用いた材料開発が進められている。
- ・これまでに、化学変性CNFとポリエチレンやポリアミドなどの樹脂と複合化した変性CNF強化樹脂は、樹脂単独、および未変性CNF強化樹脂と比較して力学特性、熱特性が大幅に向上することがわかっている。
- ・また化学変性したパルプを樹脂と複合化しても、変性CNF強化樹脂とほぼ同等の力学特性を有する複合体が得られることがわかっている。
- ・今回特にPPの物性向上を目的とし、PPと親和性の高い新規変性CNF、および新規変性パルプを開発した。得られた新規変性CNF、新規変性パルプとPPとの複合化を行い、各種物性を評価した。

新規変性パルプ強化PP

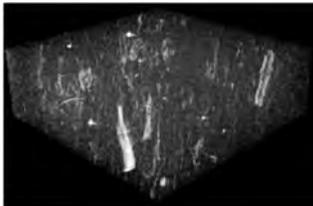
新規変性パルプとの複合化により、力学特性が大幅に向上した

X線CT

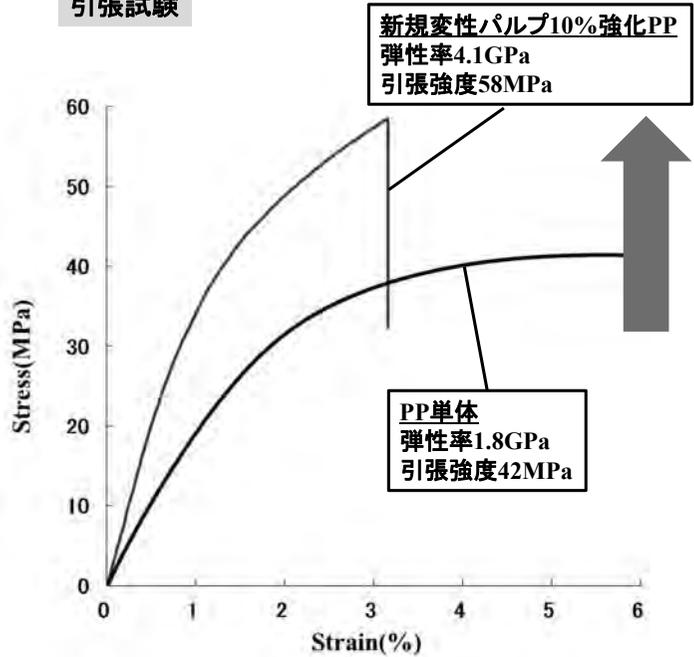
従来の変性CNF強化PP
(昨年度成果)



新規変性CNF強化PP
(本年度成果)



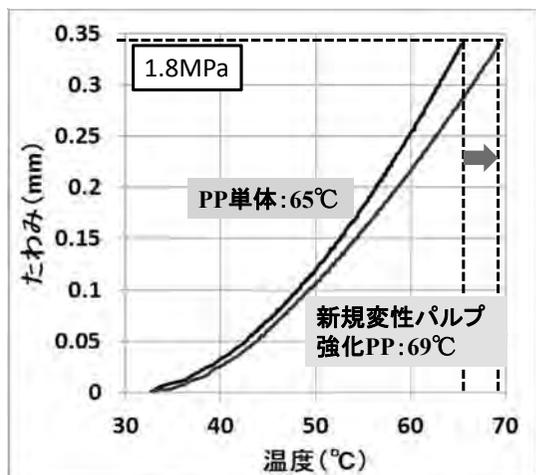
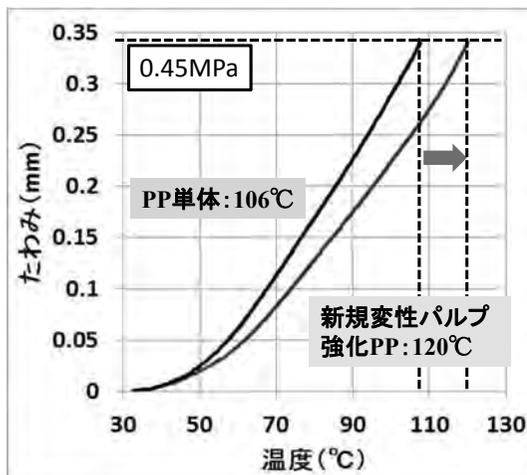
引張試験



新規変性パルプ強化PP

新規変性パルプとの複合化により、熱変形温度が向上した

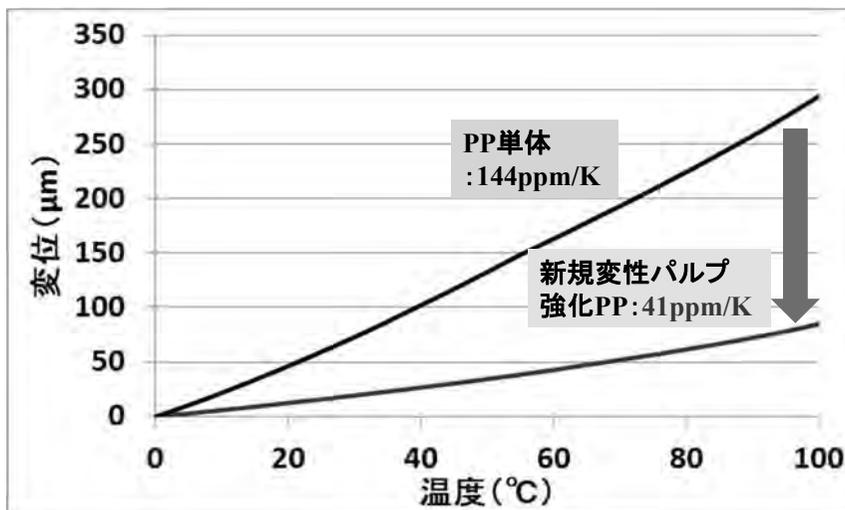
熱変形温度 (HDT) パルプ10%



新規変性パルプ強化PP

新規変性パルプとの複合化により、線熱膨張係数が低下した

線熱膨張係数(CTE) パルプ10%, 0-100℃



結言

- ・従来の変性CNFよりもPPと親和性が高く、PP中でもよく分散する新規変性CNF、および新規変性パルプを開発した。
- ・新規変性パルプで強化したPPは、PP単体に比べて力学特性および熱変形温度が向上し、線熱膨張係数が低下した。
- ・変性パルプ強化ポリエチレンのスケールアップ検討を行った。

京都大学 化学研究所

榊原 圭太氏

ポリオレフィン補強用 高分子分散剤

京都大学化学研究所

榊原圭太

小西京子

加賀田秀樹

青柳太洋

今井貴宏

辻井敬亘

京都大学生存圏研究所

矢野浩之

概要

セルロースナノファイバー強化樹脂材料の開発において、セルロース親和性と樹脂親和性のセグメントを共に有するA-B型ジブロック共重合を新規な高分子分散剤として利用することで、強度、弾性率に優れる複合材料を開発した。

セルロースナノファイバーの表面改質と高分子分散剤

セルロース/樹脂複合材料開発における課題

疎水性の非常に強い熱可塑性樹脂(PEやPPなど)に親水的なCNFを均一分散させること。



界面活性剤・高分子添加剤の利用

例)

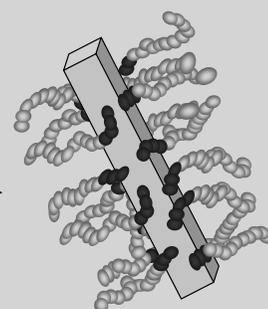
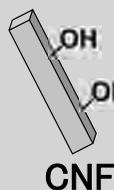
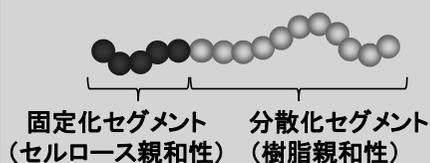


問題点:

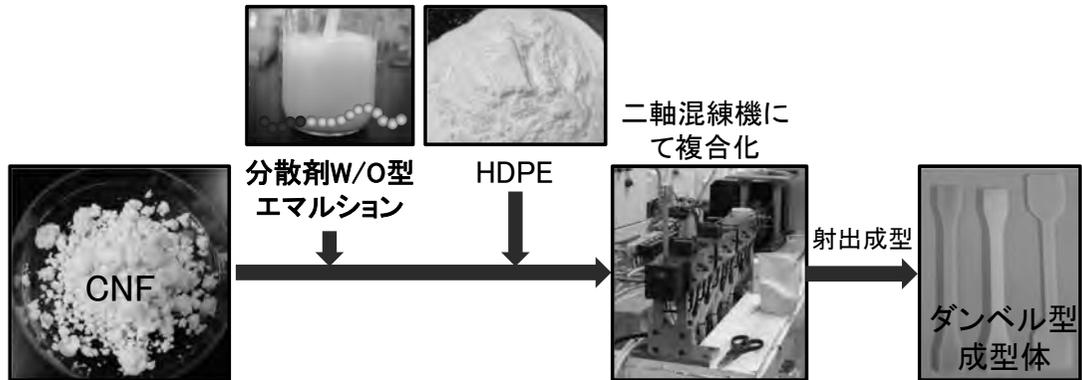
界面の強度不足、樹脂親和性の不足、などの理由で力学物性が低い。

本研究のアプローチ

ブロック共重合体 = 高分子分散剤

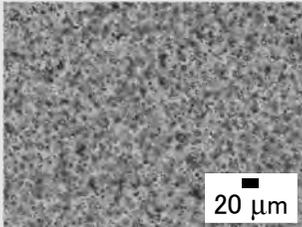


高分子分散剤を用いたCNF強化樹脂の作製

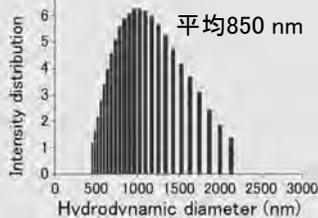


分散剤エマルジョン

光学顕微鏡写真



DLS

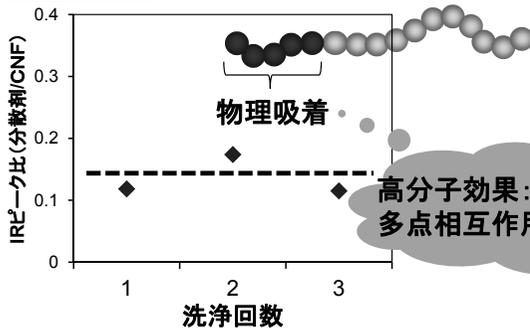


高分子分散剤被覆CNF



高分子分散剤被覆CNFの性質

FT-IR



接触角

分散剤吸着CNFシート



未処理CNFシート



溶媒分散性(0.1wt%, overnight静置)

未処理CNF



分散剤被覆CNF

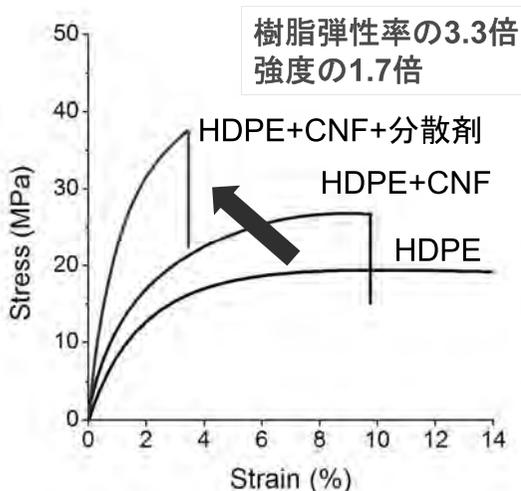
非極性溶媒にも高い分散性



(左から)ヘキサン、キシレン、トルエン、THF、ジオキサン、アセトン、NMP、IPA、エタノール、DMF、水

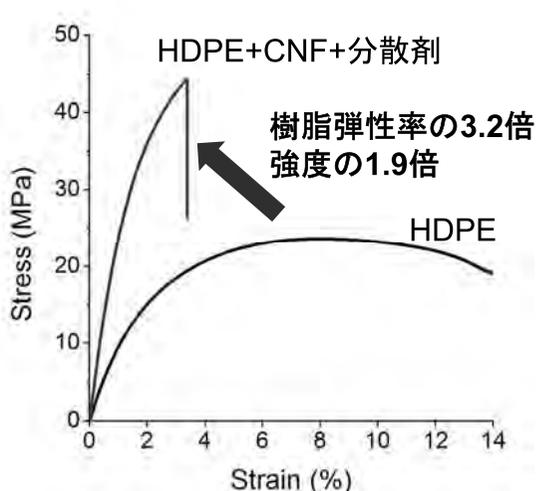
高分子分散剤を用いたCNF強化樹脂の引張特性 (CNF率10%)

工程①



引張特性	HDPE1	+CNF	+CNF+分散剤
弾性率(GPa)	0.8	1.0	2.7
強度(MPa)	20~22	27	37

工程②

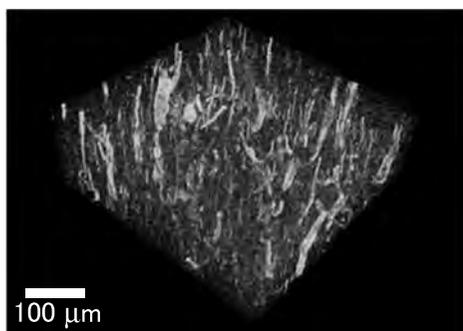


引張特性	HDPE2	+CNF+分散剤
弾性率(GPa)	0.8	2.6
強度(MPa)	23	44

高分子分散剤を用いたCNF強化樹脂の構造解析

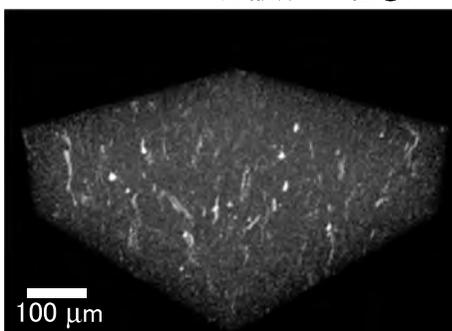
X線CT

HDPE+CNF



弾性率 : 1.01 GPa
強度 : 25.9 MPa

HDPE+CNF+分散剤(工程①)



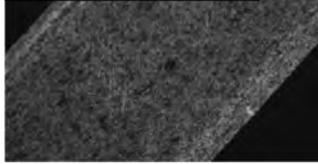
弾性率 : 2.68 GPa
強度 : 37.1 MPa

高分子分散剤により、CNFの均一分散を達成 (工程①)

高分子分散剤を用いたCNF強化樹脂の構造解析

工程①

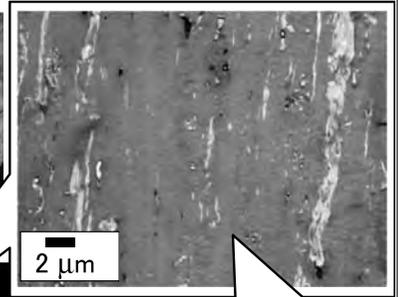
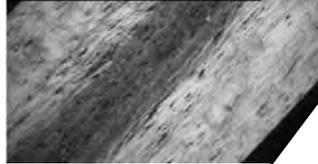
弾性率 : 2.68 GPa
強度 : 37.1 MPa



POM

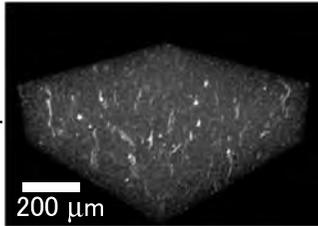
工程②

弾性率 : 2.60 GPa
強度 : 43.8 MPa

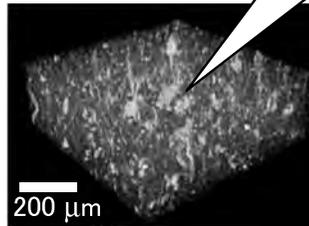


2 μm

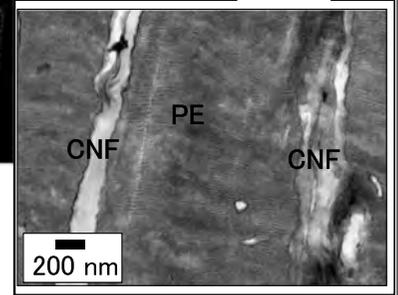
X線CT



200 μm



200 μm



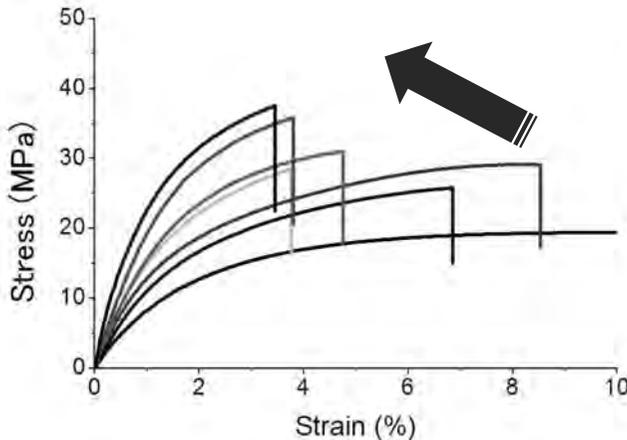
200 nm

工程①: 高分子分散剤により、CNFの均一分散を達成。樹脂は低配向。
工程②: CNFの分散性には課題が残るが、樹脂の結晶配向構造を実現。

TEM画像(三菱化学・佐野博士測定)

高分子分散剤の構造-物性相関と製造工程の最適化

S-S曲線



- HDPE
- 分散剤1
- 分散剤2
- 分散剤3
- 分散剤4
- 分散剤5
- 分散剤5-工程最適化

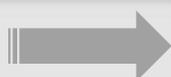
高分子分散剤の構造・
分子量・組成

+

分散剤の吸着

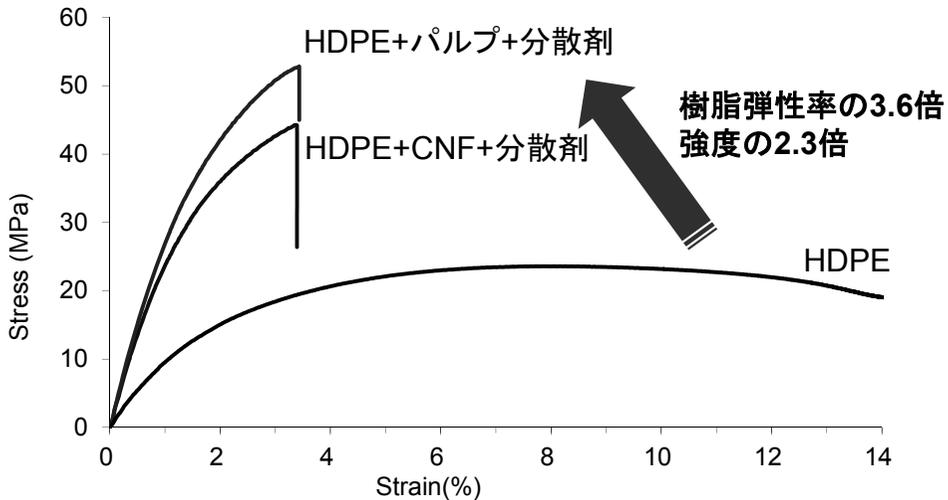


CNFによる樹脂
高強度化を実現



ポリプロピレンでも高分子分散剤の効果が
見られた。

パルプ/樹脂/高分子分散剤の混合混練



引張特性	HDPE	+CNF+分散剤	+パルプ+分散剤
弾性率(GPa)	0.8	2.6	3.0
強度(MPa)	23	44	53

パルプからの製造により、強度・弾性率が大幅に向上

まとめ

- 高分子分散剤をCNF表面に吸着させることで、CNFを疎水化することに成功し、樹脂中におけるCNFの均一分散を達成した。
- CNFと熱可塑性樹脂の複合化において高分子添加剤を用いることで、強度、弾性率に優れる複合材料の作製に成功した。

三菱エンジニアリングプラスチックス(株)

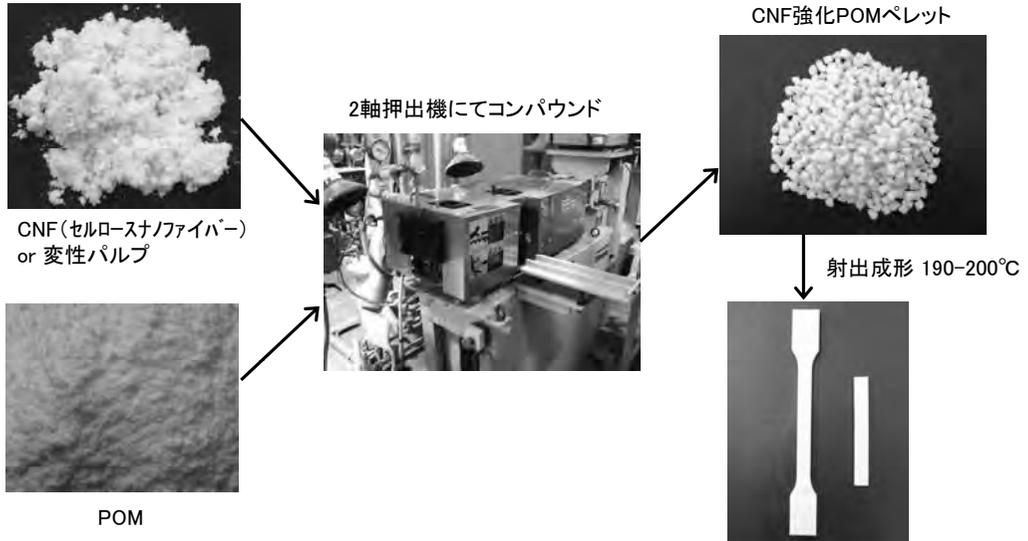
第3事業本部

永井 雅之氏

CNF強化POMの作成法



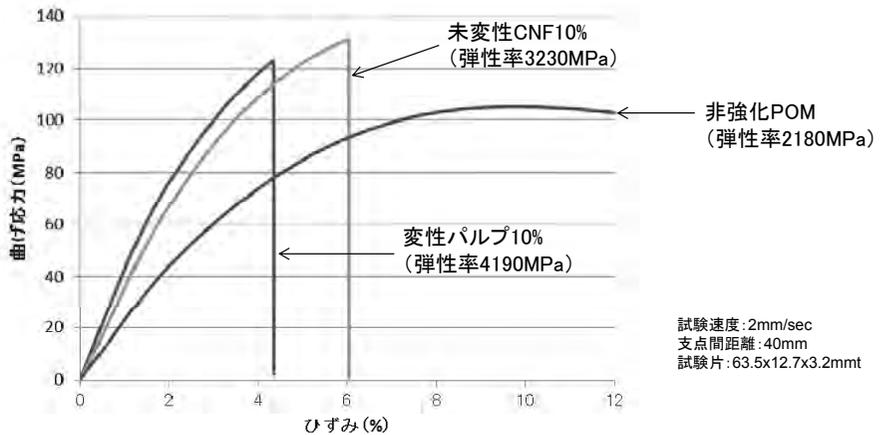
- ・ 乾式コンパウンドによりCNF強化POMを作成



CNFによるPOMへの補強効果

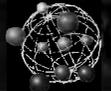


曲げ特性(23°C)



- ・ 未変性CNF10%添加により、曲げ弾性率が約1000MPa上昇
- ・ 変性パルプ10%では、未変性CNF10%より更に約1000MPa上昇
→ セルロースの化学変性によって、CNFがより微分散したものと考えられる。

POM中でのCNFの分散状態

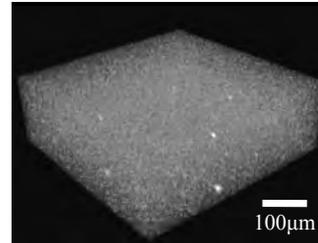
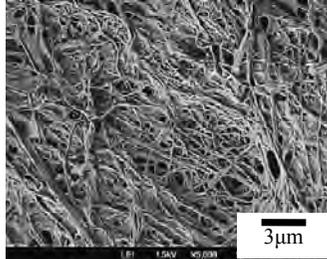


原料に変性パルプを使用した場合も、原料にCNFを添加したものと同様にナノ解繊が進んでおり、更に分散性も向上している。

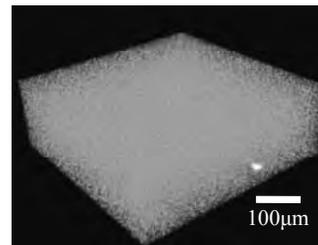
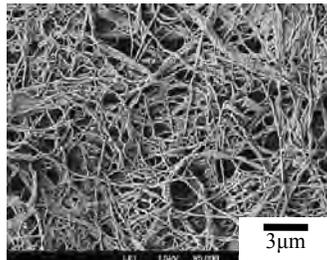
SEM写真 (POMを溶媒で除去)

X線CT画像

未変性CNF10%
添加POM



変性パルプ10%
添加POM



CNF強化POMの一般物性

— 無機フィラー強化POMとの比較 —



- ・ セルロースナノファイバー10%強化POM(変性パルプ法)は、非強化POMに比べ機械物性と耐熱性が著しく向上
- ・ タルク15%強化POMよりも高い機械物性
- ・ チタン酸カリウムウイスキー10%強化POMに近い補強効果

表. セルロースナノファイバー強化POMと各種POM材料との物性比較 (ISO準拠)

性質	測定法	単位	セルロースナノファイバー10%強化POM	チタン酸カリウムウイスキー10%強化POM	タルク15%強化POM	非強化POM
密度	ISO 1183	g/cm ³	1.40	1.50	1.52	1.41
引張り強度	ISO 527	MPa	72	73	54	64
引張り破断伸び		%	3.6	5.5	3.9	30
曲げ弾性率	ISO 178	MPa	4900	4600	4500	2600
曲げ強度		MPa	109	120	103	90
荷重たわみ温度 (1.80MPa)	ISO 75	°C	135	140	135	100

CNF強化POMの 摩擦摩耗特性



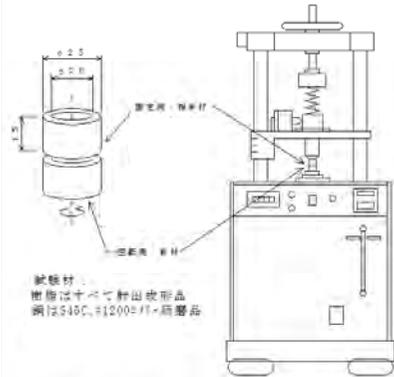
- ・同種同士の摩擦摩耗特性は、非強化POMと同等
- ・金属相手の摩擦摩耗特性に優れ、無機フィラー強化材より摩耗しにくい

対金属(S45C)摩擦摩耗特性

線速度	面圧	セルロールナフ イハ-10% 強化POM	チタン酸カリウム ウイスカ-10% 強化POM	外ク15% 強化POM	非強化 POM	
		動摩擦係数	動摩擦係数	動摩擦係数	動摩擦係数	
30	0.25	0.19	0.29	0.24	0.42	
	0.49	0.18	0.32	0.32	0.38	
	0.74	0.18	0.32	0.24	0.35	
	0.98	0.19	0.31	0.30	0.29	
	1.23	0.20	0.34	0.31	0.26	
	1.47	0.22	0.36	0.34	0.25	
	1.72	0.25	melt	0.29	Melt	
	1.96	melt		0.27		
	2.21			0.24		
	2.45			Melt		
限界PV値	—	51.6	44.1	66.3	44.1	
比摩耗量	30	0.49	4	20	32	2

(限界PV値単位: MPa・cm/sec)

(比摩耗量単位: $\times 10^{-2} \text{mm}^3 / \text{kgf} \cdot \text{km}$)



試験材:
樹脂はすべて射出成形品
鋼はS45C、φ1200=円形鋼

図. スラスト摩擦摩耗試験

まとめ



- ・ POMと変性パルプを2軸押出機で混練することで、CNFが解繊し良好な分散状態が得られた
- ・ 変性パルプ10%を添加したCNF/POM複合材料は、高い補強効果が得られた
 - チタン酸カリウムウイスカ-強化POMとほぼ同等の機械物性
- ・ 無機フィラー強化POMと比べて、摩擦摩耗特性に優れることがわかった

○想定される用途

- 自動車室内外摺動部品(高負荷ギア、スライダ等)

京都市産業技術研究所

伊藤 彰浩氏

変性セルロースナノファイバー強化 ポリオレフィンの発泡成形

京都市産業技術研究所 ○伊藤彰浩、仙波 健、
上坂貴宏、北川和男、
京都大学 生存圏研究所 矢野浩之、中坪文明、
星光PMC株式会社 佐藤明弘、吉村知章

背景

- ・非石油由来資源
- ・低比重
- ・高強度
- ・低熱膨張率

樹脂強化用繊維として有用

変性セルロースナノファイバー強化ポリオレフィン

発泡成形

- ・軽量かつ高弾性率、高強度
- ・気泡径制御効果

- ・さらなる軽量性
- ・断熱性 等の付与
- ・絶縁性

<期待される用途>

◇自動車： ドアモジュール、中空部品補強(軽量+剛性、制振性付与)

◇建築： パネル工法、枠組壁工法(断熱性と強度の両立)

検討した発泡成形手法の位置付け

<材料>

変性セルロースナノファイバー(CNF)強化 高密度ポリエチレン(HDPE)

パルプ 変性パルプ 変性CNF強化HDPE
 疎水変性 HDPEと混合、二軸押出混練

<成形方法>

● **バッチ式CO₂物理発泡成形** 【昨年度検討】

- ・固相発泡:可能 ◇工業化
- 気泡径:小 ・生産性:低
- ・発泡剤残渣なし ・装置:大 →コスト:大

【連続化】

【既存設備で成形可能】

① **Mucell**

(超臨界流体発泡射出成形)

- ・生産性:高 ・設備投資:要
- ・流動性:向上 ・法規対策:要 (高压ガス保安法)

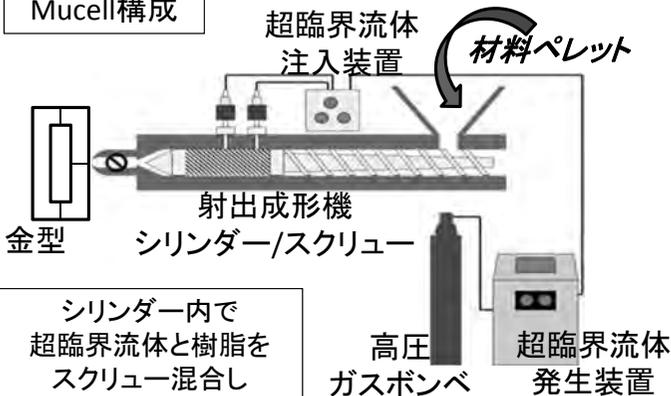
② **熱膨張性マイクロカプセル発泡成形**

- ・設備投資:不要 ・材料に他成分(カプセル)が混合
- ・生産性:高
- ・容易に均一径の膨張温度に制限有
独立気泡を形成

3

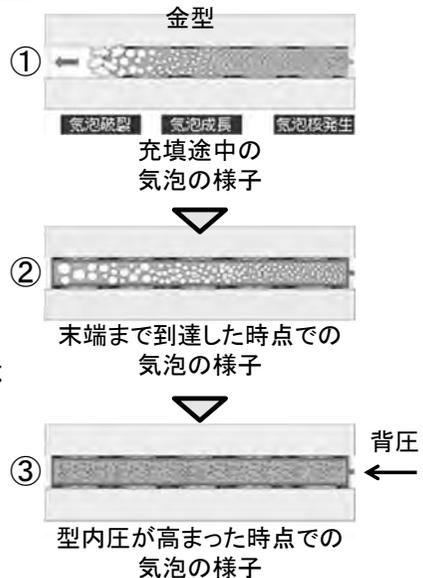
①Mucell(超臨界流体利用 発泡射出成形) -概要-

Mucell構成



シリンダー内で
超臨界流体と樹脂を
スクリュー混合し
均一相化
↓
射出

ガス種:
・二酸化炭素(CO₂)
・窒素(N₂)
などの不活性ガス



プリンター、電動工具、
自動車(サンルーフ、ドアモジュール)等
部品の軽量化、寸法安定化に利用

4

小野産業(株)HPより引用
<http://www.onosg.co.jp/rhcm/explanation.html>

①Mucell -発泡体断面SEM-

- ・シリンダー温度: 160°C
- ・金型温度: 40°C
- ・同一のN₂注入量、射出速度

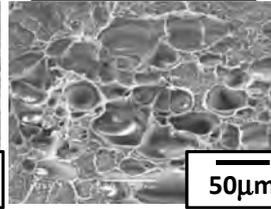
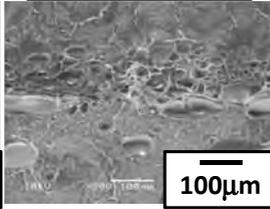
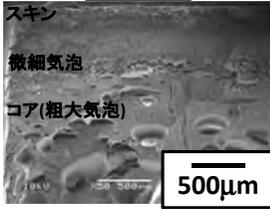
スキン層

微細気泡拡大(×200)

微細気泡拡大(×500)

HDPE

N₂発泡
(比重: 0.77)



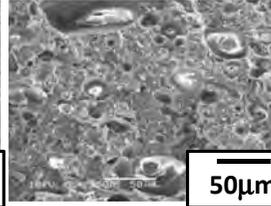
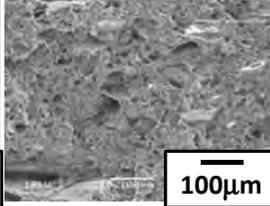
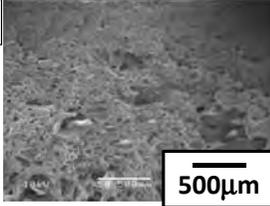
500μm

100μm

50μm

変性CNF(5%)

N₂発泡
(比重: 0.74)



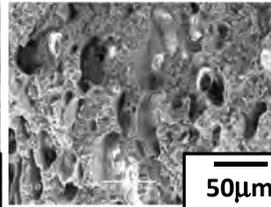
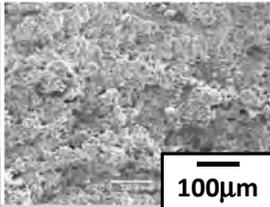
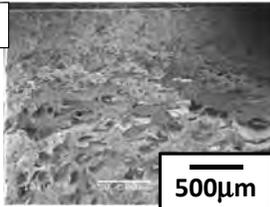
500μm

100μm

50μm

変性CNF(10%)

N₂発泡
(比重: 0.78)



500μm

100μm

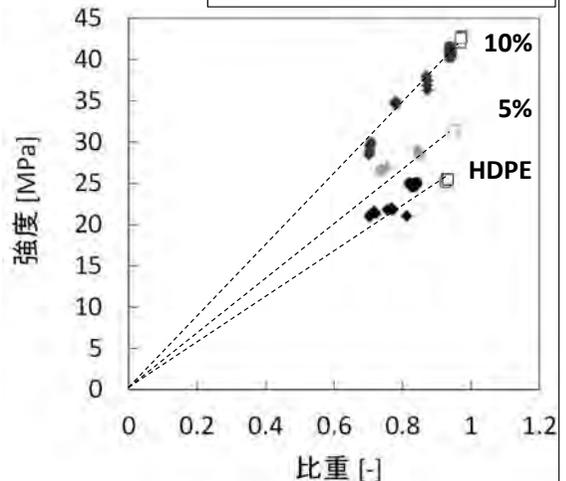
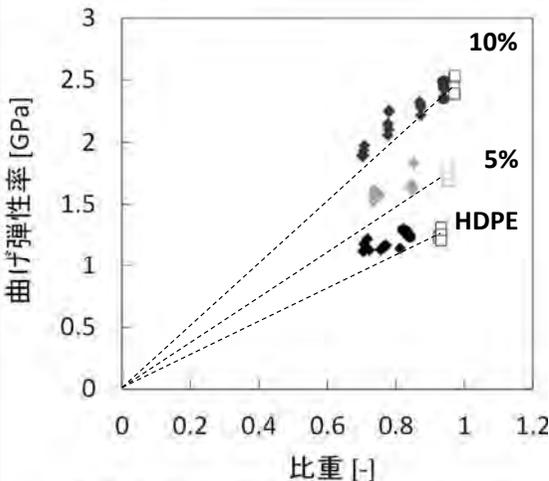
50μm

CNFを含有することで気泡が微細化

5

①Mucell -曲げ試験-

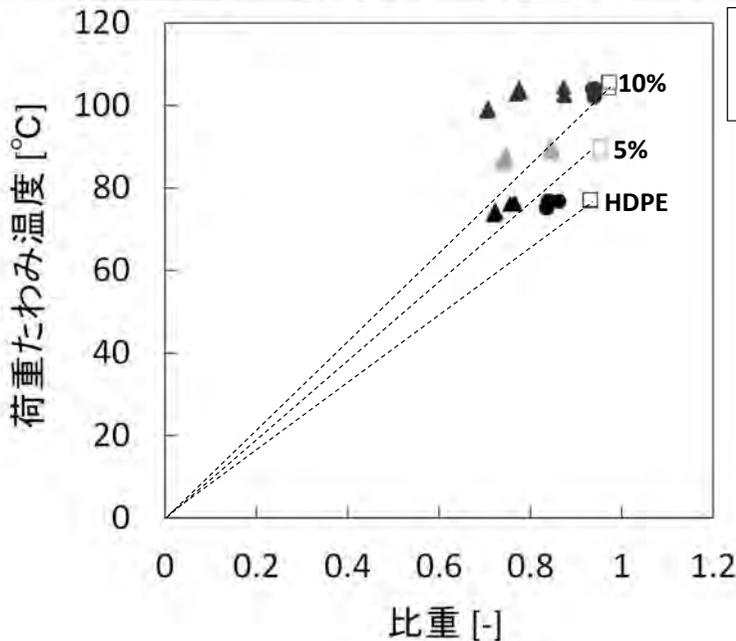
- ・試験片厚み: 約4mm
- ・下部支点間距離: (厚み) × (16 ± 1)
- ・試験速度: 10mm/min



- ◇発泡剤の種類(CO₂、N₂)、気泡径によらず弾性率、強度は比重にほぼ比例
- ◇未発泡体の比弾性率、比強度を維持したまま、約30%の軽量化を達成
- ◇変性CNF(10%)発泡体はHDPEの約75%の比重で約1.4倍の弾性率、約1.1倍の強度を示した。

- : 変性CNF(10%)未発泡
- : " CO₂発泡
- ◆: " N₂発泡
- : 変性CNF(5%)未発泡
- ◆: " N₂発泡
- : HDPE未発泡
- : " CO₂発泡
- ◆: " N₂発泡

① Mucell -荷重たわみ温度(HDT)-



- ・試験片厚み: 約4mm
- ・負荷応力: 0.45MPa
- ・試験方向: フラットワイズ

- : 変性CNF(10%)未発泡
- : " CO₂発泡
- ▲: " N₂発泡
- : 変性CNF(5%)未発泡
- ▲: " N₂発泡
- : HDPE未発泡
- : " CO₂発泡
- ▲: " N₂発泡

・比重 > 約0.75において未発泡の値をほぼ維持

② 熱膨張性マイクロカプセル(MC) -概要-



◇使用した熱膨張性マイクロカプセル
 膨張開始温度: 165°C、最大膨張温度: 217°C、
 粒子径: 24.7μm、マスターバッチ(MB)状

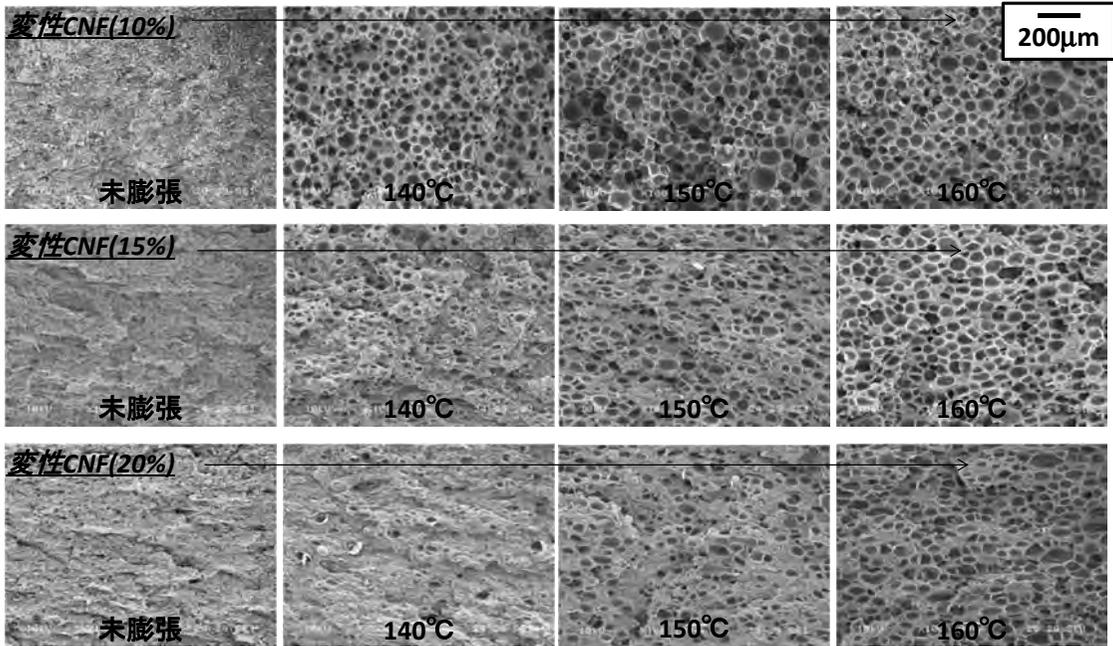
<発泡体作製手順>

- ・変性CNF強化HDPEペレットとMB状マイクロカプセルをドライブレンドし射出成形
- ・熱プレス機を用いてマイクロカプセルを熱膨張させ、発泡体試験片を成形

積水化学工業(株)HPより引用

(<http://www.sekisui.co.jp/cs/product/type/advancell/em/index.html>)

②熱膨張性MC -発泡体断面SEM(×100)-



・温度:増加、CNF含有率:低下 → 気泡径:増加

9

まとめ

変性CNF強化HDPEに関して二つの発泡成形法を検討した。

①超臨界流体利用 発泡射出成形 (Mucell)

- ・変性CNFを含有することで気泡径の微細化が確認された。
- ・変性CNF(10%)発泡体はHDPEの約75%の比重で約1.4倍の弾性率、約1.1倍の強度、約1.3倍の荷重たわみ温度を示した。

②熱膨張性マイクロカプセル発泡成形

- ・独立気泡を有する外観良好な発泡体を得られた。
- ・変性CNF含有量による気泡径の制御効果が確認された。

用途、設備環境に合った発泡成形手法を検討することで、軽量、高剛性な変性CNF強化ポリオレフィン発泡体の実用化、普及が期待される。

超臨界流体利用
発泡射出成形
試作ミニカー



三菱化学(株) 開発技術研究所

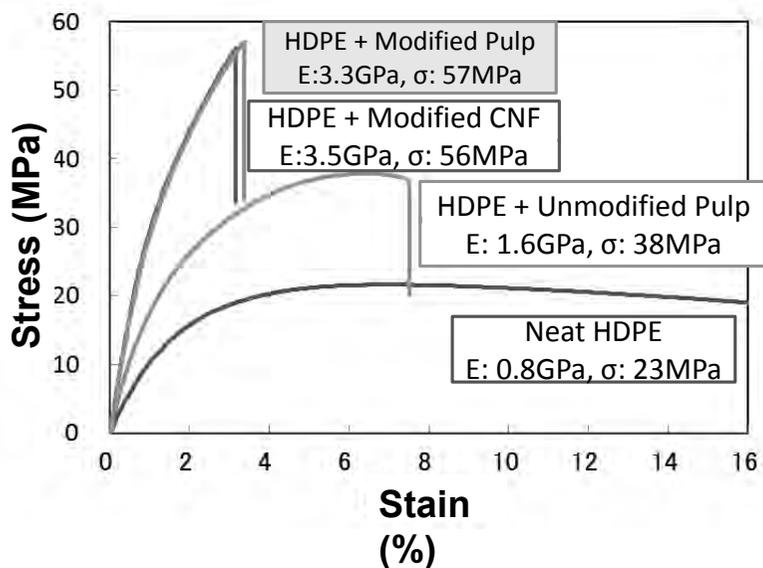
佐野 博成氏

変性セルロースナノファイバー 強化樹脂の微細構造

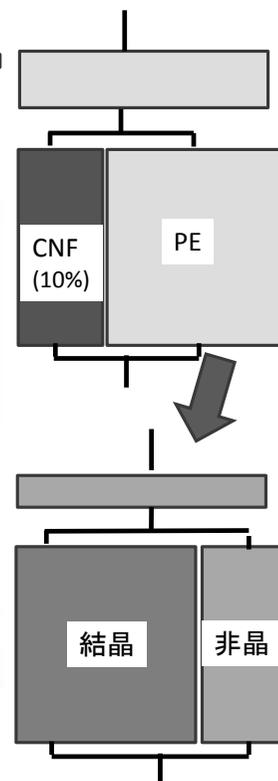
三菱化学 開発研究所

佐野 博成

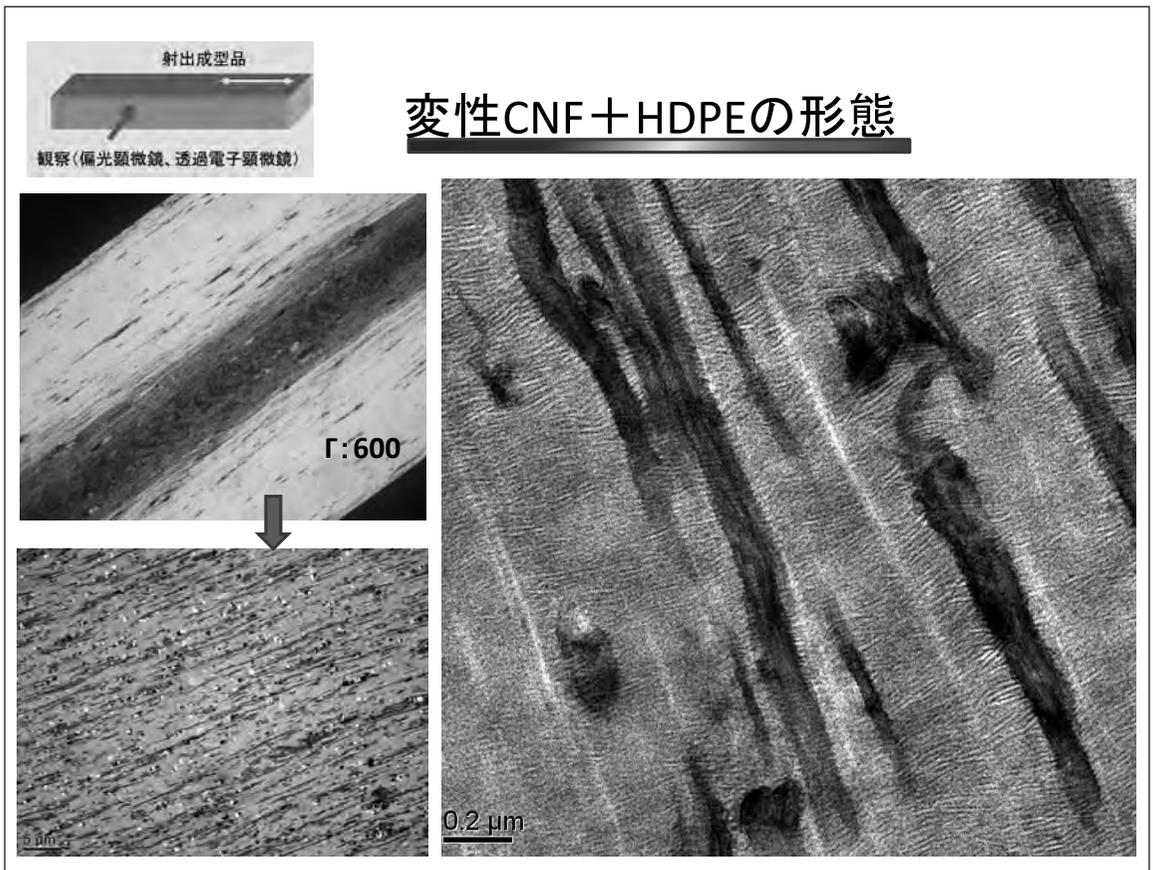
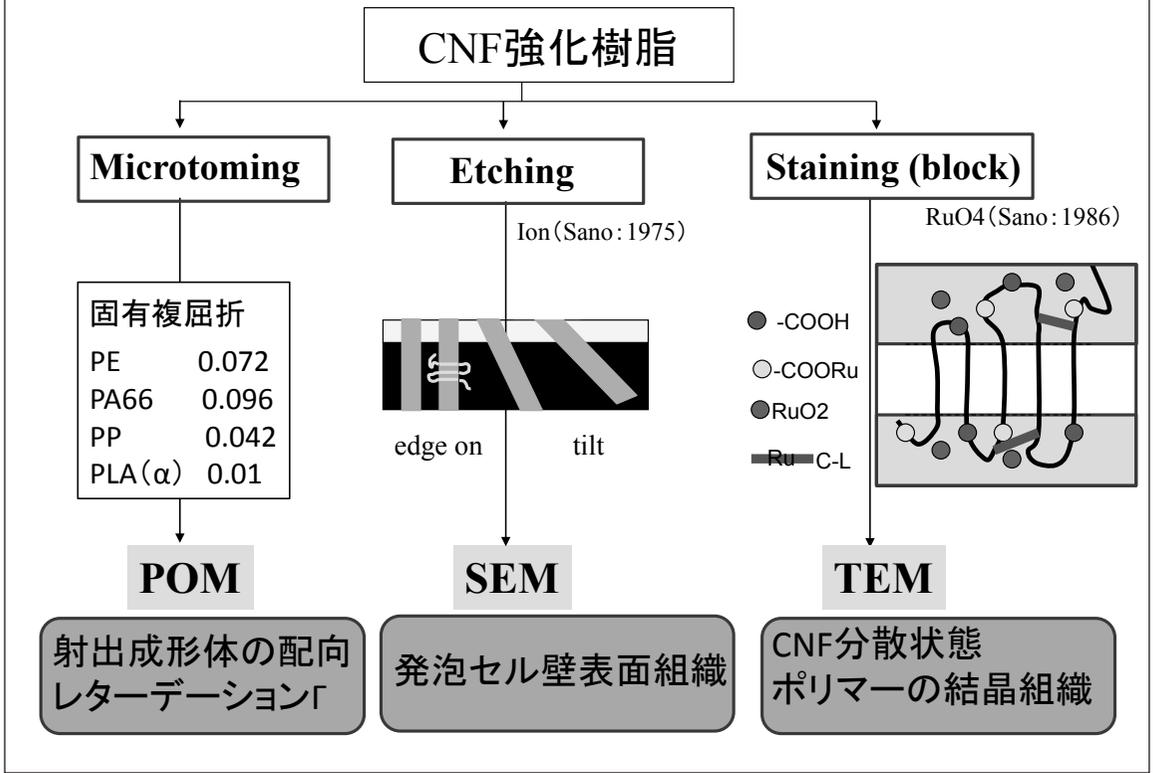
Intro. 変性CNF+HDPEのS-Sカーブ



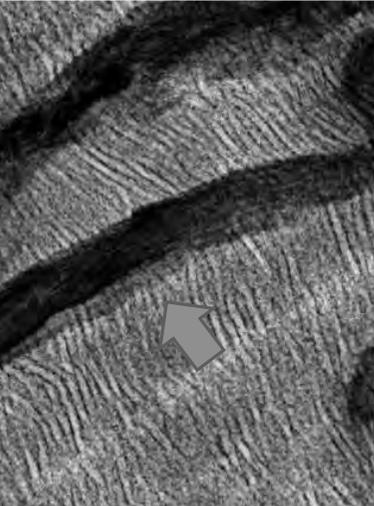
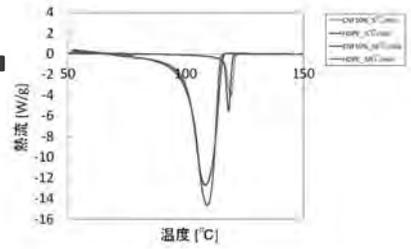
ΔH_f は変わらず



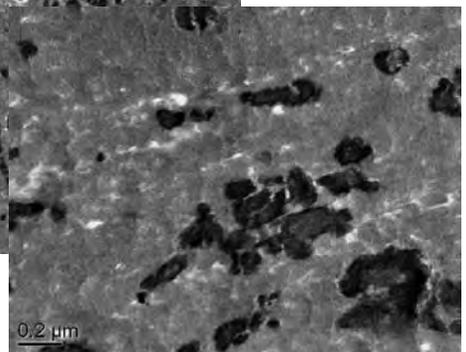
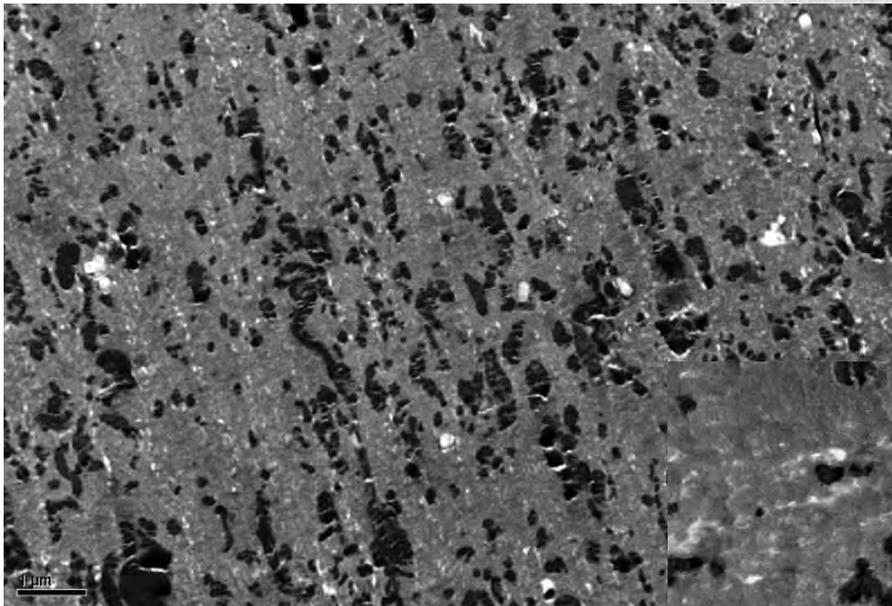
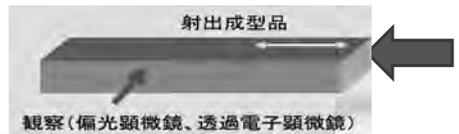
各種顕微鏡の観察方法と解析item



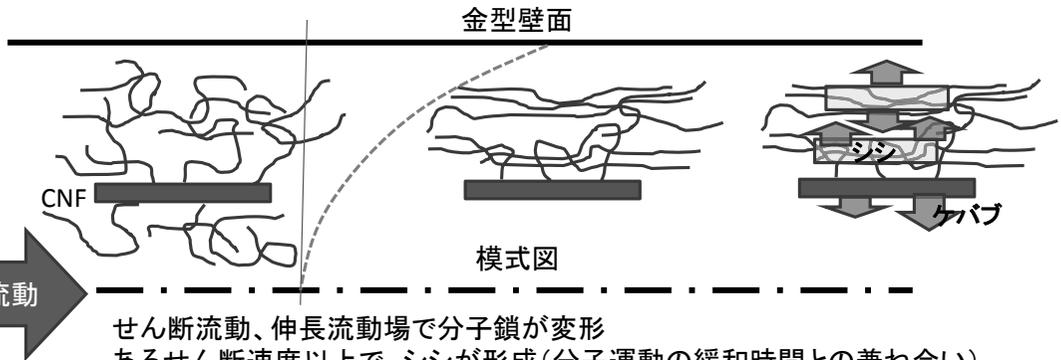
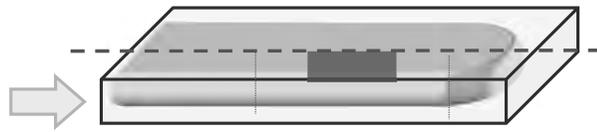
Double Shish-kebab structure



End方向の構造



シシカバブ構造の形成



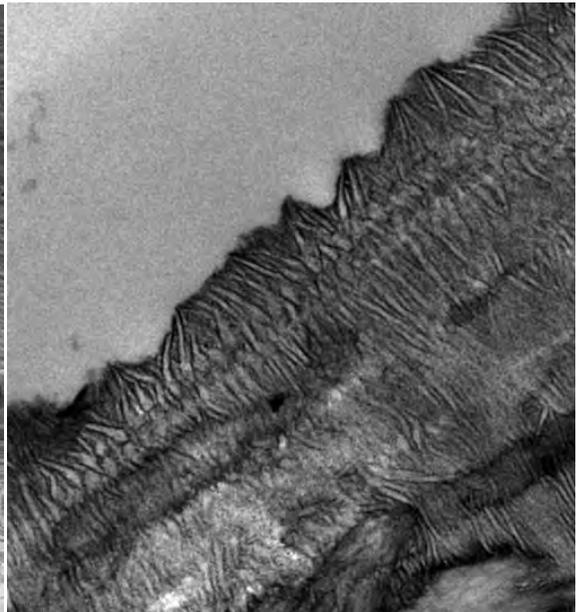
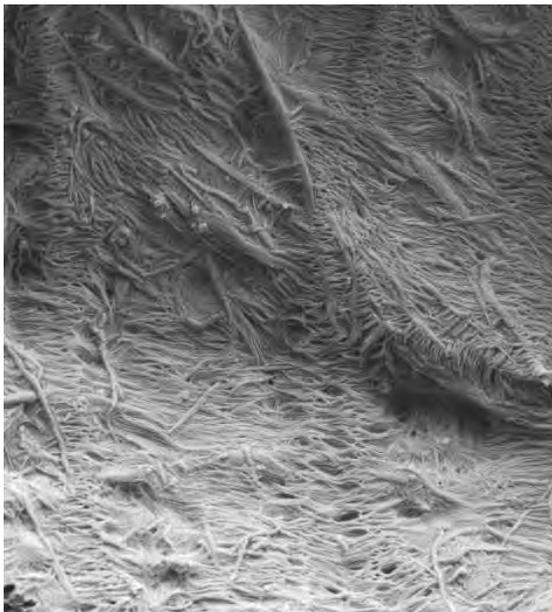
せん断流動、伸長流動場で分子鎖が変形
 あるせん断速度以上で、シシが形成(分子運動の緩和時間との兼ね合い)
 シシ形成後、カバブがエピタキシー的に成長
 同時にCNFからもカバブが成長

変性CNFの微細分散→分子鎖の運動を拘束

超臨界CO2発泡

セル壁表面のSEM写真

セル壁断面のTEM写真



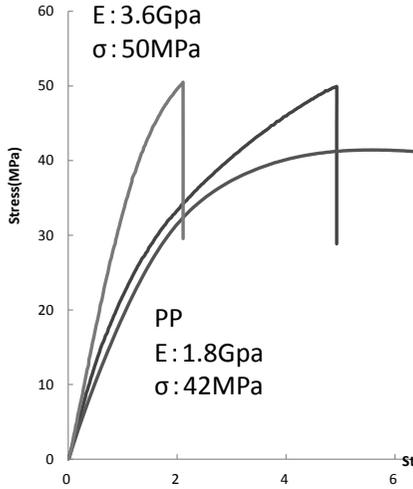
LEI

セル壁表面・近傍にシシカバブのNW構造が形成

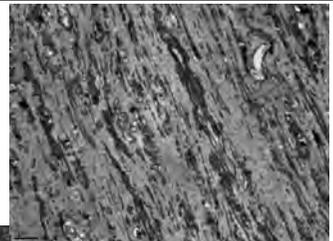
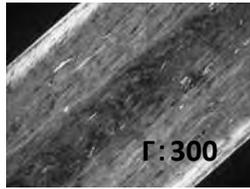
PP+変性CNF

ボルナンフェノール変性

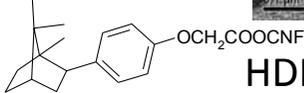
E: 3.6Gpa
σ: 50MPa



PP
E: 1.8Gpa
σ: 42MPa



ボルナンフェノール(3.6GPa)



HDPE同様に、シシカバブ構造が形成

纏め&思い

CNF変性法
ポリマー種
混練・成形法
等

結晶弾性率

PEa: 3.2GPa	PPa: 2.9GPa
PEb: 3.9GPa	PPb: 3.2GPa
PEc: 180000	PPc: 48GPa
(実測 235)	41GPa)

Double Shish-kebab structure(DS-K)の形成

優れた力学的性質
熱特性
など

PP結晶CLTE
αa: 82ppm
αb: 180
αc: ほぼ0

- (1)構造完成度UP(シシの数アップ→究極のDS-K構造)
マイクロフィブリル束、さらにはマイクロフィブリル分散化
CNF自身のダメージを低減
→世界が変わるかも？
- (2)靱性付与
ナノ分散(上記)
局部降伏機能の埋め込み



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