



Nanocellulose Symposium 2017 / 第 337 回 生存圏シンポジウム

CNF 材料開発は異分野連携で

KYOTO, JAPAN March 13, 2017

主催：ナノセルロースフォーラム、京都大学 生存圏研究所

Nanocellulose Symposium 2017 / 第 337 回 生存圏シンポジウム

CNF 材料開発は異分野連携で

KYOTO, JAPAN March 13, 2017

主催：ナノセルロースフォーラム、京都大学 生存圏研究所

Nanocellulose Symposium 2017 第 337 回 生存圏シンポジウム

「CNF 材料開発は異分野連携で」

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が不可欠です。そこで今回のシンポジウムでは、特別講演として自動車産業の観点から金沢工業大学 影山裕史氏に、樹脂成形加工、特に発泡成形の観点から京都大学 大嶋正裕氏にセルロースナノファイバーの利用についてご講演をいただきます。また、異分野連携の事例について、環境省 峯岸律子氏、愛媛大学 内村浩美氏、大阪大学 能木雅也氏からそれぞれご紹介いただきます。併せて、京都大学を集中研として進めている NEDO プロジェクトの成果発表ならびに「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：2017 年 3 月 13 日（月）12 時 20 分～18 時 00 分（受付 11 時 30 分から）

■会 場：京都テルサ テルサホール

プログラム

(11:30～12:05 ブース出展およびポスター展示はご覧いただけます)

12:20-12:30 開会挨拶

12:30-13:50

1. 特別講演

- 1) 「自動車産業から見たセルロースナノファイバー」
金沢工業大学大学院工学研究科 影山裕史氏…………… 1
- 2) 「セルロースナノファイバーの特性を活かしたプラスチック発泡体の創製」
京都大学大学院工学研究科 大嶋正裕氏…………… 17

13:50-15:00

2. 異分野連携

- 1) 「セルロースナノファイバーの社会実装に向けた環境省の取組」
環境省地球環境局 峯岸律子氏…………… 49
- 2) 「四国 CNF プラットフォームの活動状況について」
愛媛大学紙産業イノベーションセンター 内村浩美氏…………… 55
- 3) 「エレクトロニクス用途における異分野連携事例」
大阪大学産業科学研究所 能木雅也氏…………… 65

15:00-16:20 ブース出展及びポスター展示（会場：2 階 セミナー室、他）

16:20-17:10

3. 「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」成果発表

～NEDO 非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発事業～

- 1) 「京都プロセスの概要と改善について」
京大生生存圏研究所 矢野浩之氏…………… 73
- 2) 「CNF 強化材料における木質原料依存性」
日本製紙（株）伊達隆氏…………… 79
- 3) 「京都プロセスによる様々な CNF 強化樹脂の製造」
（地独）京都市産業技術研究所 仙波健氏…………… 87
- 4) 「高植物度 CNF 材料の開発」
星光 PMC（株）関口尊文氏…………… 123

17:10-18:00

4. 部素材産業 - CNF 研究会

～「CNF に係る公設試研究者向けの勉強会」の成果発表～

- 1) 全体総括
（地独）京都市産業技術研究所 部素材研究会 - CNF 研究会 北川和男氏

2) 参加公設試における成果報告及び CNF 実用化開発の紹介

- (1) パルプ解繊による CNF シートの開発 ～塗工法による CNF シートの作製～
高知県立紙産業技術センター 鈴木慎司氏…………… 127
- (2) パルプ解繊による CNF シートの開発 ～ガスバリア性と包装材としての評価～
兵庫県立工業技術センター 佐伯光哉氏…………… 131
- (3) 三重県における CNF に関する取組み
ー環境省 平成 27 年度地域における低炭素なセルロースナノファイバー用途開発 FS 委託業務事業ー
三重県工業研究所 井上幸司氏…………… 135

18:00 閉会挨拶

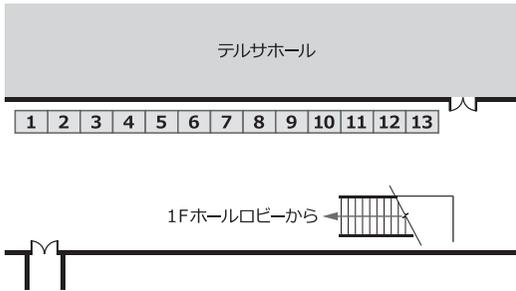
18:15 閉場

主 催：ナノセルロースフォーラム、京都大学生存圏研究所

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）

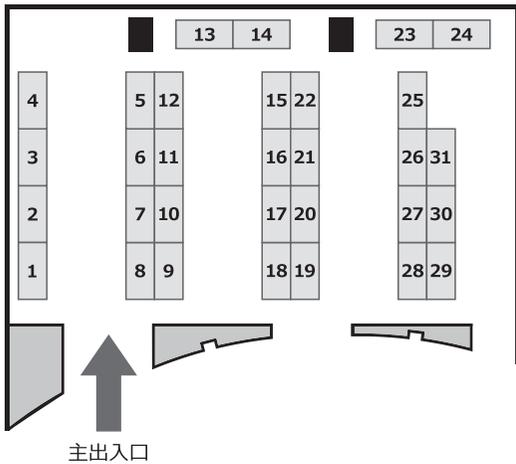
後 援：紙パルプ技術協会、セルロース学会、日本木材学会、京都大学産官学連携本部

展示会場 ① テルサホールロビー(西館2F)



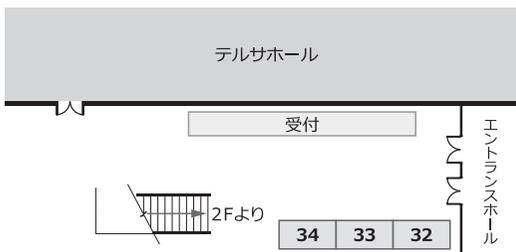
- 1 東京大学 磯貝・齋藤・竹内研究室
- 2 岐阜大学 応用生物科学部 バイオマス変換学研究室
- 3 信州大学 先鋭領域融合研究群 カーボン科学研究所
- 4 信州大学 繊維学部・信州大学 国際ファイバー工学研究所
- 5 京都大学 化学研究所 高分子材料設計化学研究領域
- 6 大阪大学 産業科学研究所 セルロースナノファイバー研究分野
- 7 大阪大学 産業科学研究所 COREラボ
- 8 徳島大学 ナカガイト研究室
- 9 京都工芸繊維大学 大学戦略推進機構系
- 10 鳥取大学 工学研究科
- 11 京都大学 生存圏研究所
- 12 三重大学 大学院生物資源学研究科
- 13 愛媛大学 紙産業イノベーションセンター

展示会場 ② セミナー室(東館2F)

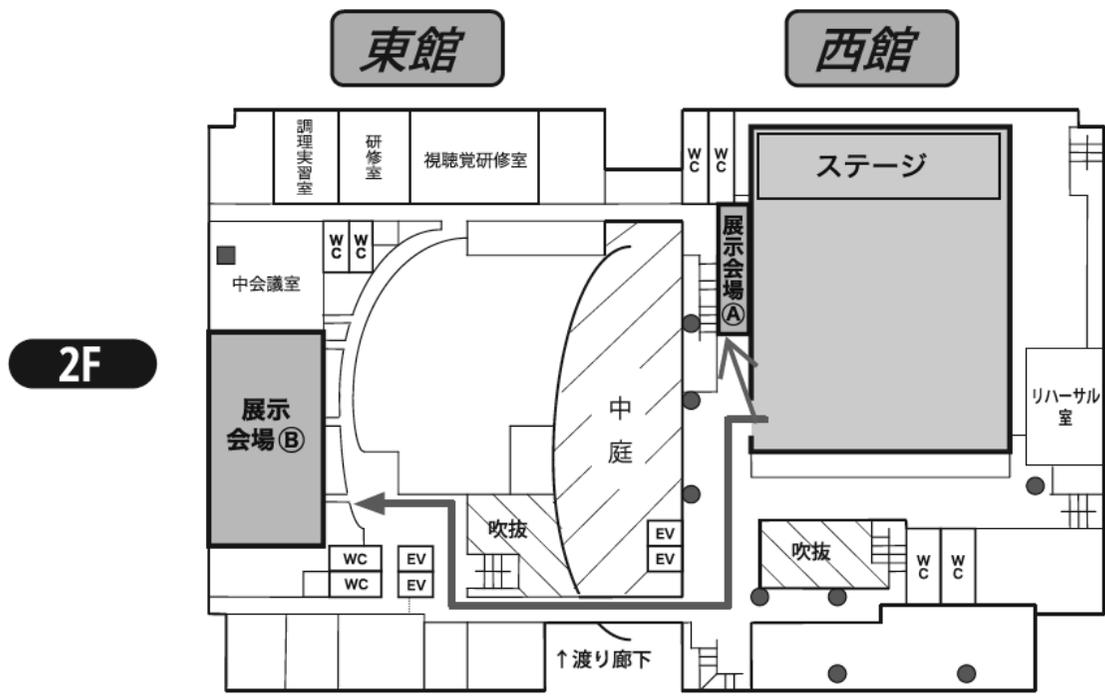
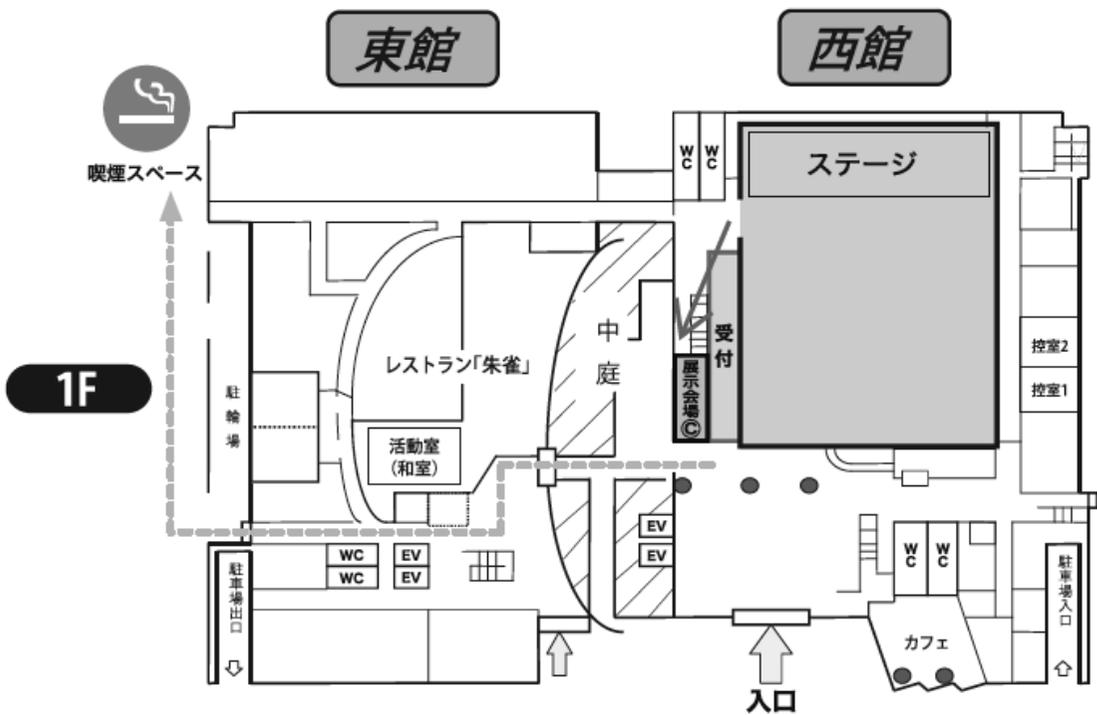


- 1 NEDO リグノCNFプロジェクト
- 2 星光PMC(株)
- 3 大王製紙(株)
- 4 旭化成(株)
- 5 大阪ガス(株)
- 6 第一工業製薬(株)
- 7 スターライト工業(株)
- 8 日本製紙(株)
- 9 中越パルプ工業(株)
- 10 大村塗料(株)/シャープ化学工業(株)
- 11 モリマシナリー(株)
- 12 三和化工(株)
- 13 凸版印刷(株)
- 14 (株)服部商店
- 15 コニチカ(株)
- 16 神栄化工(株)
- 17 (国研)森林総合研究所
- 18 (国研)産業技術総合研究所
- 19 産総研コンソーシアム ナノセルロースフォーラム
- 20 (地独)青森県産業技術センター
- 21 (地独)岩手県工業技術センター
- 22 富山県工業技術センター
- 23 ふじのくにCNFフォーラム
- 24 四国CNFプラットフォーム
- 25 あいち産業科学技術総合センター
- 26 (公財)三重県産業支援センター
- 27 岡山県/岡山県工業技術センター
- 28 高知県立紙産業技術センター
- 29 (地独)京都市産業技術研究所
- 30 兵庫県立工業技術センター
- 31 部素材産業-CNf研究会

展示会場 ③ テルサホールロビー(西館1F)



- 32 (株)スギノマシン
- 33 増幸産業(株)
- 34 相川鉄工(株)

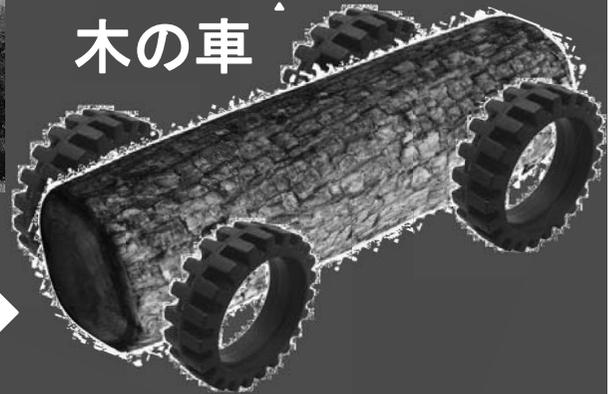


特別講演 「自動車産業から見た
セルロースナノファイバー」

金沢工業大学大学院工学研究科

影山 裕史氏

自動車産業から見たセルロースナノファイバー



金沢工業大学

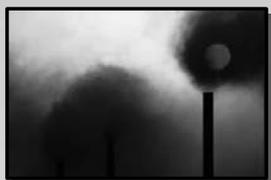
影山裕史 ○
杉田享子

1. 自動車を取り巻く環境の変化
2. 自動車の今後(2030)
3. 自動車構成材料の変遷と今後
4. CNF(セルロースナノファイバー)への期待
5. NCV(ナノセルロース車)プロジェクト(環境省)

1. 自動車を取り巻く環境の変化

1) MaximizeとZeronize

Zeronize



エネルギー問題
CO₂問題(地球温暖化)
大気汚染

交通事故、渋滞

Maximize

魅力ある商品の開発



トヨタ自動車技術資料より

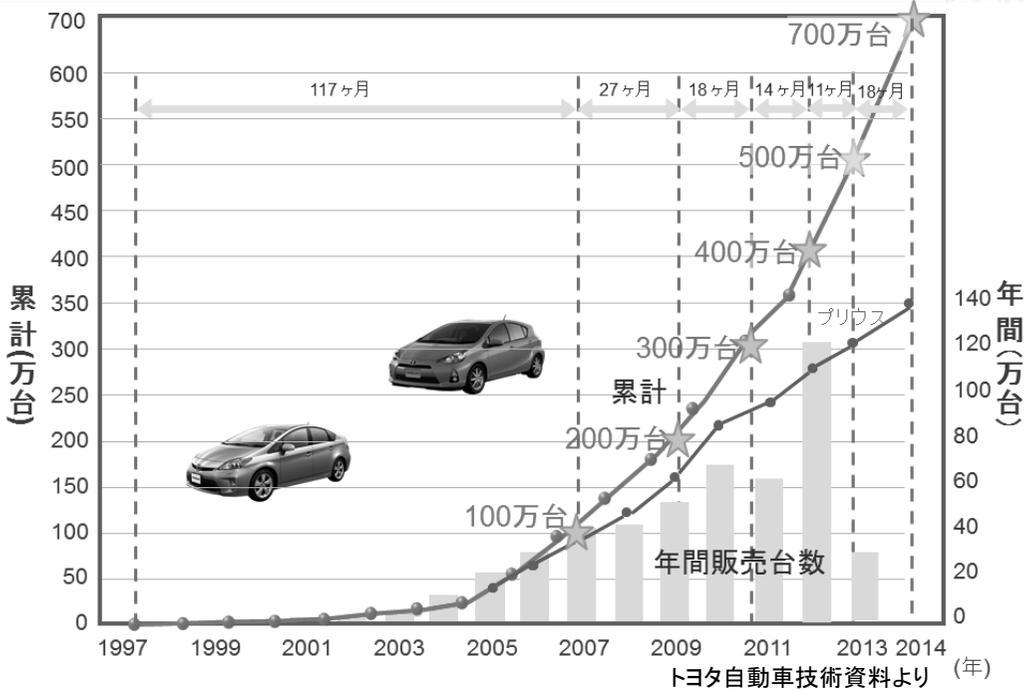
2) 環境車両の量産化と課題

Zeronizeの促進



ハイブリッド車の販売台数推移

800万台
突破



1. 自動車を取り巻く環境の変化

2. 自動車の今後(2030)

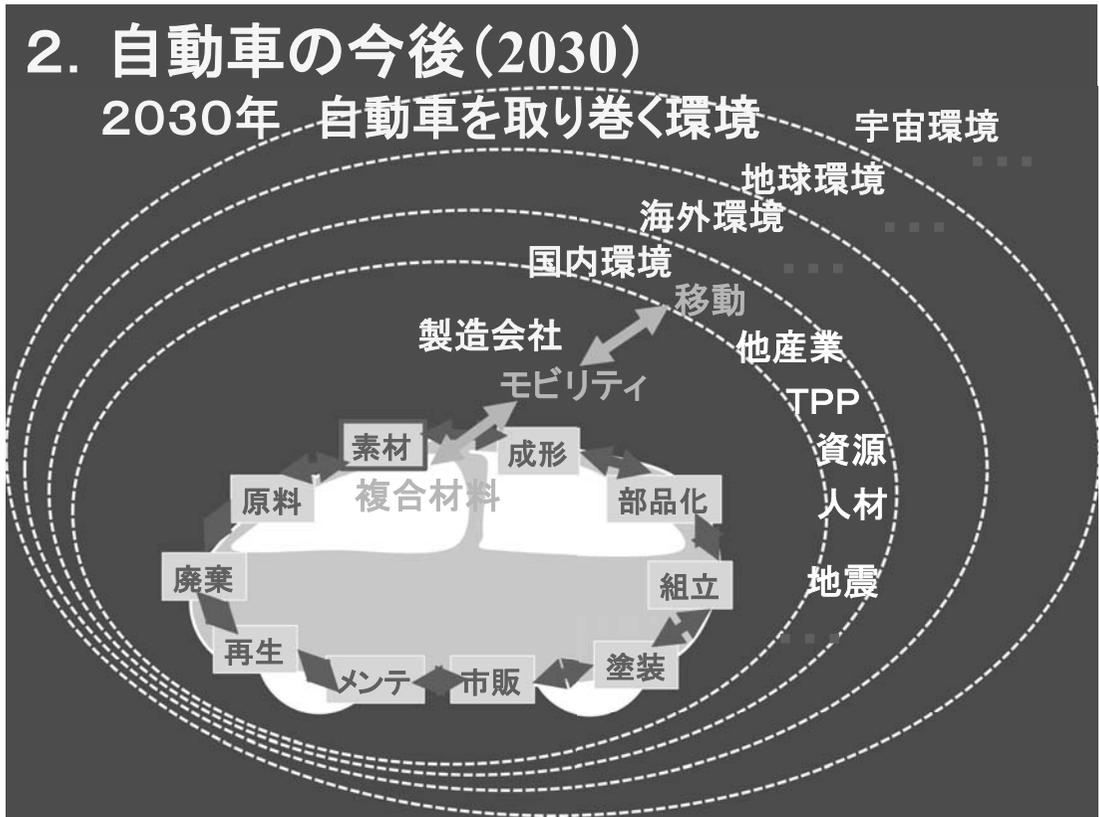
3. 自動車構成材料の変遷と今後

4. CNF(セルロースナノファイバー)への期待

5. NCV(ナノセルロース車)プロジェクト(環境省)

2. 自動車の今後(2030)

2030年 自動車を取り巻く環境



<ケーススタディ> 金沢工大 ICC付近のモビリティ

Innovative Composite Center (ICC)



東京キャンパス



<ケーススタディ> 金沢工大 ICC付近のモビリティ

＜ケーススタディ＞ 金沢工大の研究所(ICC)付近の移動 *バス停は近くにない					
移動者	移動手段(現在)	課題	移動手段(2030)	モビリティ(2030)	効果(期待)
<東京からICCへの移動> 車は必須					
私	新幹線+北陸線タクシー(20分)	移動時間(待ち時間)長い *地方の人は忍耐強い	A. レンタカーの充実 カーシェアサービス *いつでもどこでも気軽に乗り捨てできる	利用目的別レンタカー(乗用、荷用) 小型プラグイン環境対応車両	時間を有効に使える。 出張目的に合わせて車が選べる 新規事業
メ	新幹線(金沢)駅レンタカー	手続き面倒			
<ICC付近の住民移動> 車、自転車は必須					
通勤	自家用車 自家用車送迎	燃費 駐車場スペース	B. 乗合小型バスタクシー	携帯電話で昇降情報等処理できる 自動運転小型環境対応バスタクシー	交通渋滞が減少 地球温暖化対策 新規事業 地域活性化 過疎化抑止
通学	自転車 自家用車送迎	天候に左右 駐輪スペース			
主婦	自家用車 (セカンドカー)	自動車維持・管理費	C. 長期借用レンタカー *利用目的に合わせていつでも車種変更可能 (キャンピングカー等)	*手ごろ~引越越し~キャンプなどの豊富な仕様のプラグイン環境対応車両 *好みによってデザイン、色の組み合わせが可能 *まだ使える骨格部品(共有プラットフォーム等)を組み合わせた再利用車	家計楽 新規事業 家庭コミュニケーション増 少子化対策 離婚率減少 若者の自動車離れ解消 自殺率低減 地域活性化 緊急時のエネルギー源
家族	自家用車	車の仕様(使用目的、デザイン)が次の購入まで変えられない			
老人障害者	自家用車 自転車 介護車	高齢者事故 自動車維持・管理費 簡単に外出できない 昇降しにくい	E. 老人・障害者用タクシー	携帯電話やマイナンバーで昇降情報、障害程度を処理でき、機器等を備えた乗ると健康になるタクシー	高齢化事故防止 新規事業
母子家庭	自転車 自家用車	家計に響く	B. 乗合小型バスタクシー	携帯電話で昇降情報等処理できる 自動運転小型環境対応バスタクシー	家計が少し楽 近所付き合い

2030年 モビリティ(移動手段)とFRP(複合材料)への期待

2030 モビリティ *

環境対応車両必須

スマート情報管理
(マイナンバー管理含)
(乗降、車内外情報、健康等)

⇒要求

複合材料

A. レンタカーの充実
カーシェアサービス

出張
(都市から)



出張目的別レンタカー
乗り捨て可能小型
プラグイン

軽量ボデー
視認性
小型モーター
高効率電池
熱マネ
快適

軽量高強度繊維(複合材料)
透明高強度繊維(複合材料)
高絶縁・熱伝導繊維(複合材料)
電極・セパレーター用高性能繊維
断熱繊維(基材)
温度、汗、通気制御繊維(基材)

B. 乗合小型バスタクシー
通勤、通学



スマートフォン
乗降管理
自動運転

↑
難燃

難燃繊維(基材、複合材料)

C. 長期借用レンタカー
主婦、家族

目的別レンタカー
緊急時対応可 着
せ替えボデー

↑
軽量ボデー
意匠デザイン

軽量高導電繊維ワイヤハーネス
意匠繊維(基材、複合材料)

D. 中古車レンタカー
主婦、家族

プラットフォーム
再利用ボデー

↑
高耐久ボデー

耐環境高耐久繊維(複合材料)

E. 老人・障害者用タクシー
老人、障害者



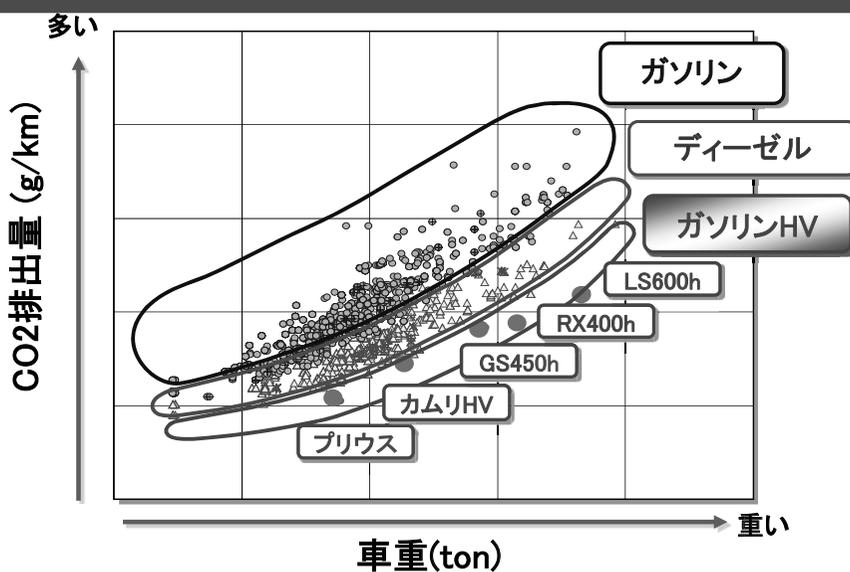
健康になる車

↑
無臭
外気フィルター
健康診断

微細・高吸着繊維(ファブリック)
微細・高吸着繊維(フィルター)
高感度繊維センサー

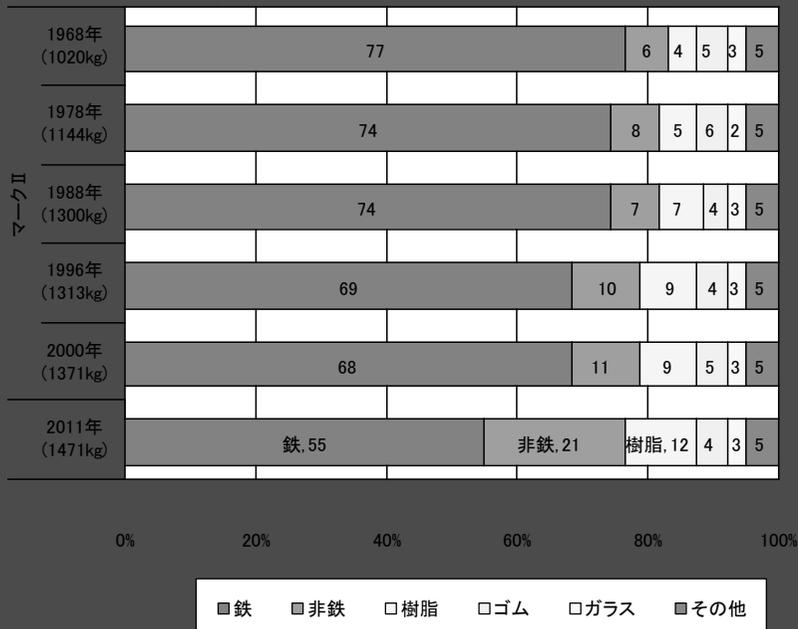
1. 自動車を取り巻く環境の変化
2. 自動車の今後(2030)
3. 自動車構成材料の変遷と今後
4. CNF(セルロースナノファイバー)への期待
5. NCV(ナノセルロース車)プロジェクト(環境省)

3. 自動車構成材料の変遷と今後



トヨタ自動車技術資料より
環境車両 には 軽量材料が必須

自動車構成材料



鉄の割合が減り、樹脂材料の割合が増える傾向

CFRPボデー (ランボルギーニ・アヴェンタドール)

VS

ALボデー (F12ベルリネッタ)



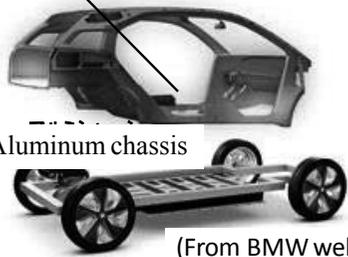
CFRPキャビン+ALフレーム

ALスペースフレーム

エンジン	ミッドシップ 12気筒	フロント 12気筒
駆動	4WD	2WD
重量	1575kg	1525kg
価格	4100万円	3590万円



CFRP Body (HP-RTM molding)

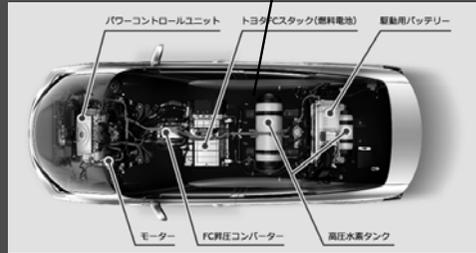


(From BMW website)

Toyota Mirai



CFRP stack plate (thermoplastic sheet press molding)

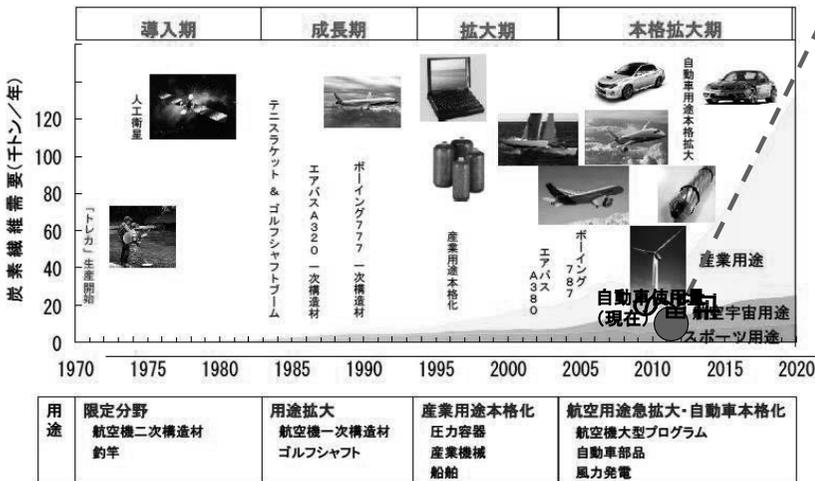


(From Toyota Motor website)

Fig.4. CFRP components of Environmental vehicles

超軽量材料CFRPの需要予測

東レ(株)資料



エコカー
400?

自動車使用量試算
(社会二重)

1億5千万台/年(世界自動車生産量) ×

0.1(エコカー必要割合) ×

50kg(使用量/台)

2025

東レ資料より

2025に世界生産の10%がCFRPエコカーと仮定
⇒ 現CF生産量の20倍は必要?

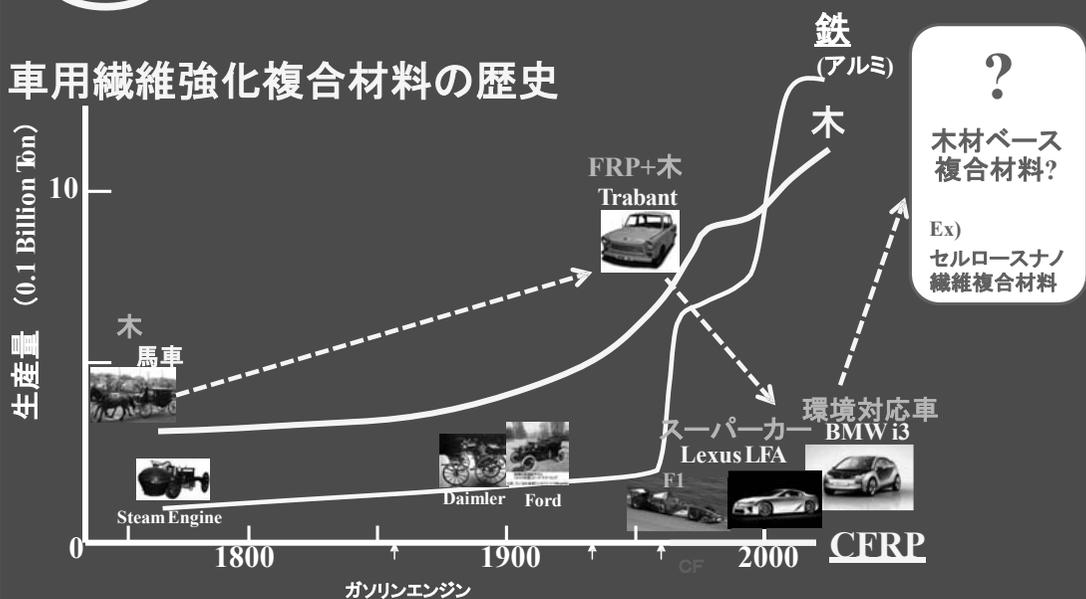
1. 自動車を取り巻く環境の変化
2. 自動車の今後(2030)
3. 自動車構成材料の変遷と今後
4. CNF(セルロースナノファイバー)への期待
5. NCV(ナノセルロース車)プロジェクト(環境省)

資源の観点から

車材料が木材になっても不思議ではない？

は相当の量が大昔から普及。日本の資源、財産)

車用繊維強化複合材料の歴史

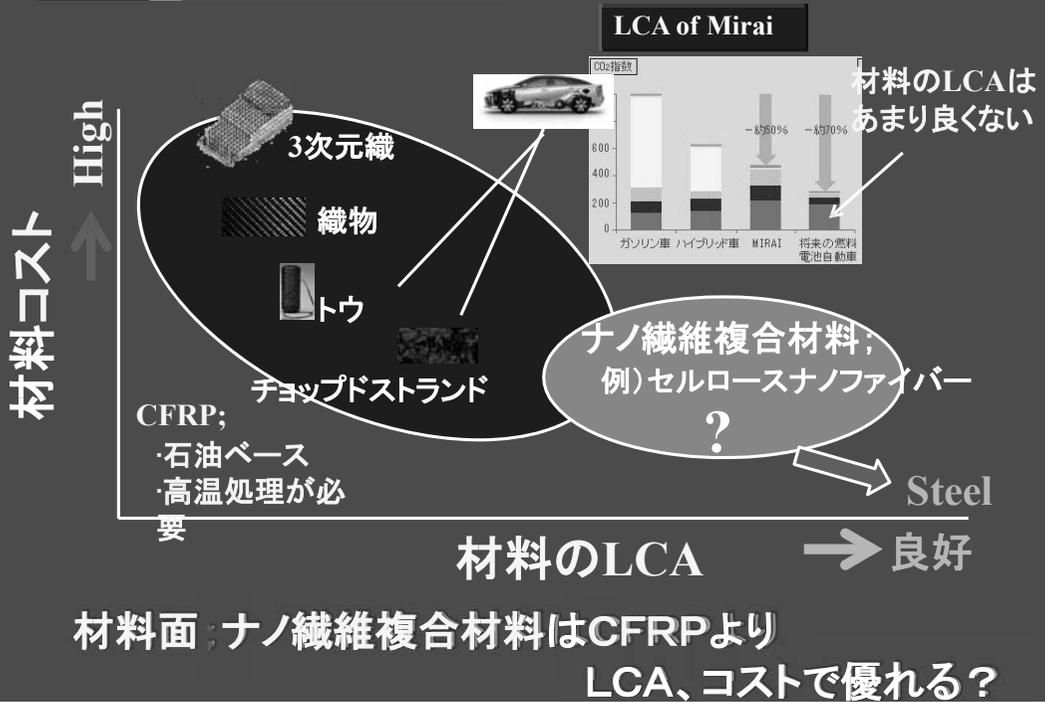


材料の観点から

マルチマテリアルの将来としてCFRPに期待
また、ナノ繊維複合材料があっても不思議ではない。



材料の観点から CFRPとナノ繊維複合材料



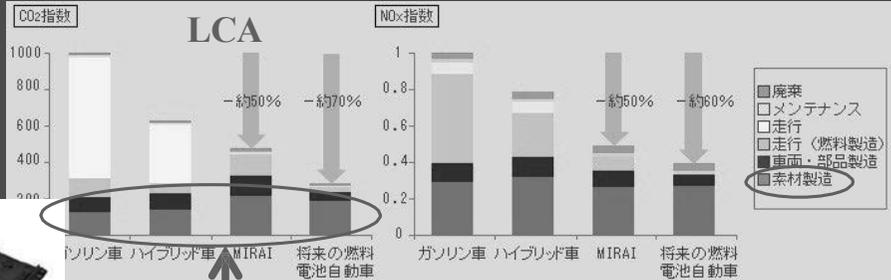
FCV「ミライ」のCFRP適用事例



CFRP
水素タンク

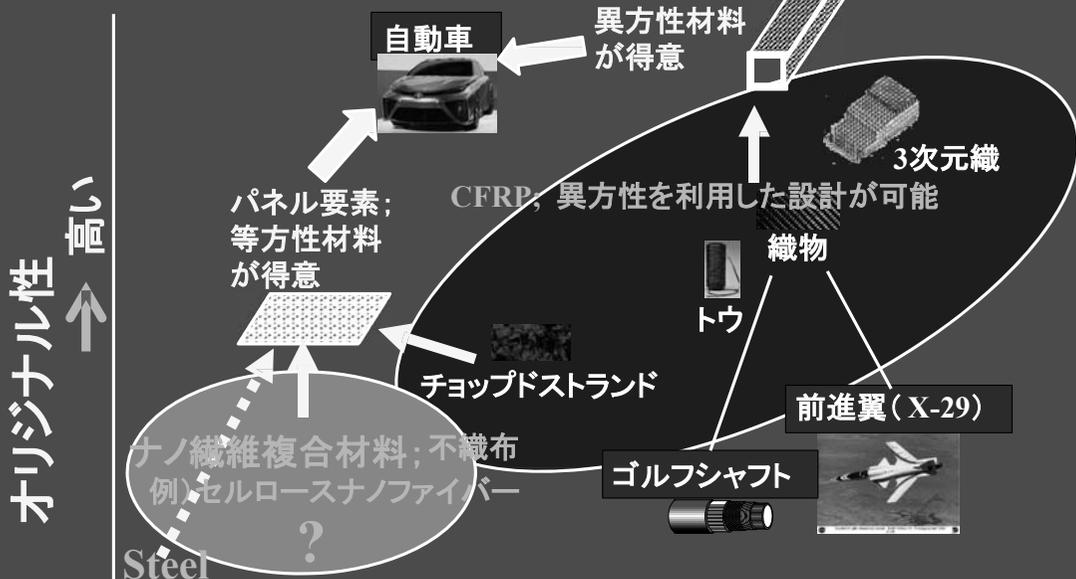


CFRTP
スタック
プレート



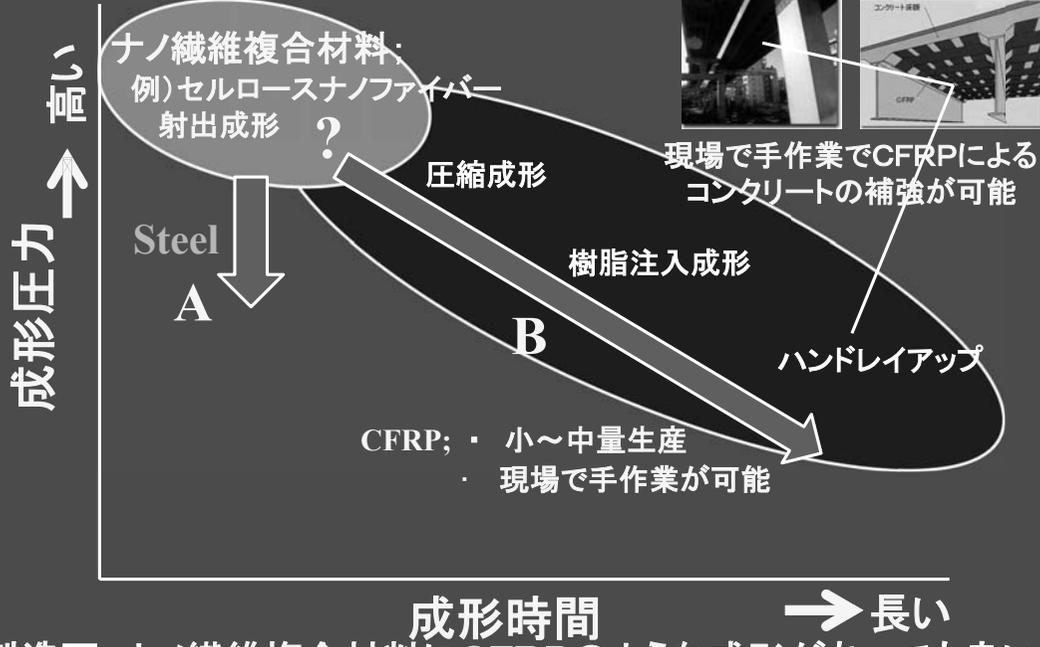
問題はここが何も変わっていない

設計の観点から



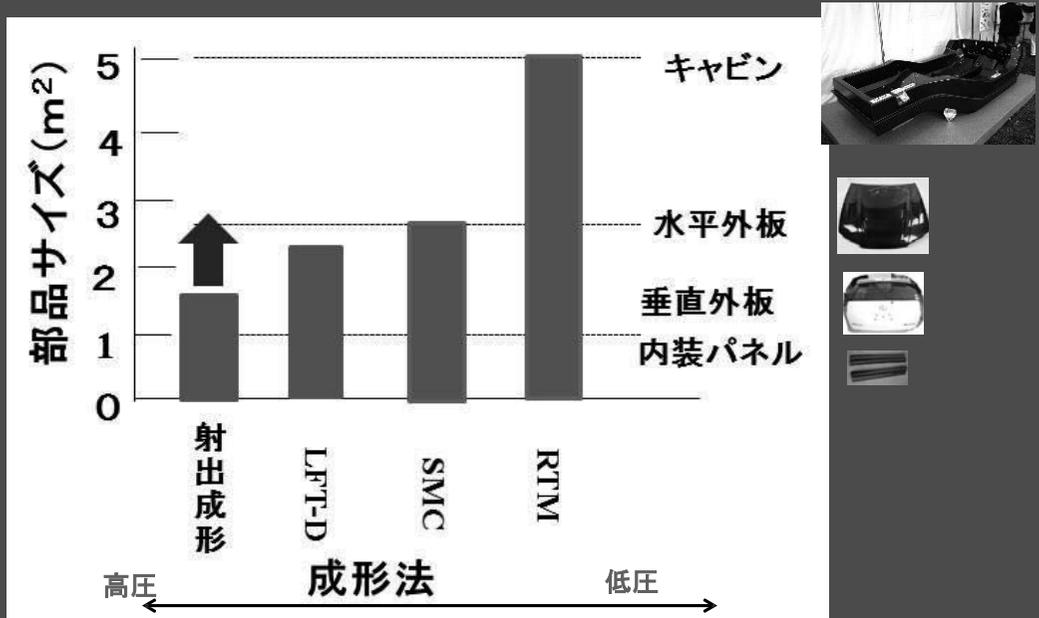
CFRPは異方性をフルに活用。
ナノ繊維複合材料は将来の軽量・等方性材料として研究

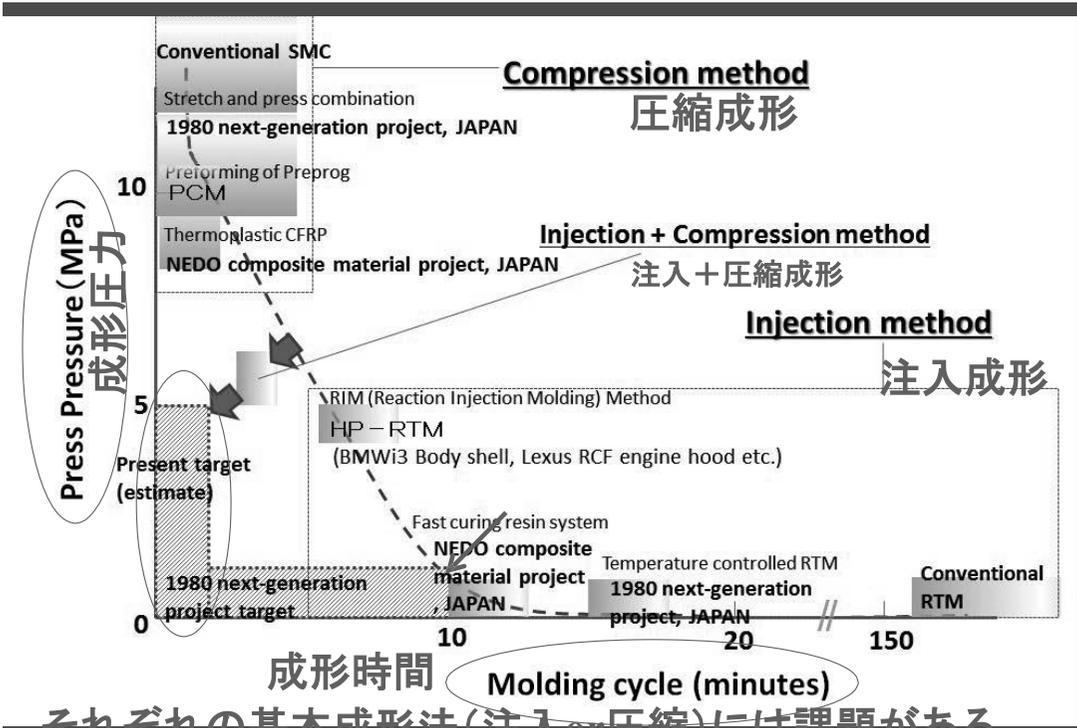
成形(製造)の観点から



製造面; ナノ繊維複合材料にCFRPのような成形があっても良い
ナノ繊維複合材料大物成形にCFRPのような低圧成形を導入?

自動車部品サイズと成形法(例)

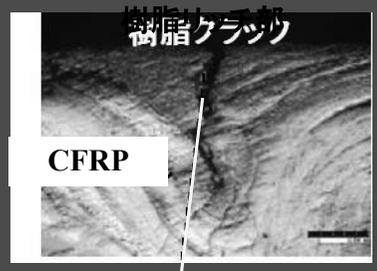




それぞれの基本成形法(注入・圧縮)には課題がある
普及できる目標に！(特に成形圧力⇒ 設備投資額)

①CFRPとナノ繊維複合材のコラボ

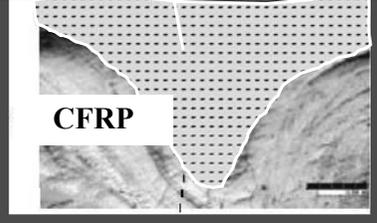
CFRPのマトリックス樹脂にナノ繊維を複合



クラック

CFRP断面(複雑形状部)

マトリックス樹脂にナノ繊維を複合



CFRPとナノ繊維複合材のコラボ

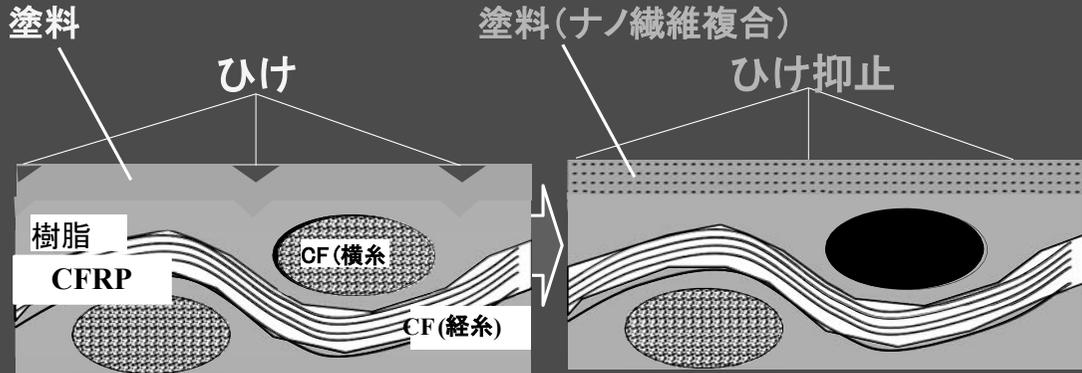
CFRPの課題

対策案

樹脂のひけともろさを改善 ⇒ クラック発生抑止

塗料中にナノ繊維を複合

CFRPとナノ繊維複合材のコラボ



塗装CFRPの断面

CFRPの課題

対策案

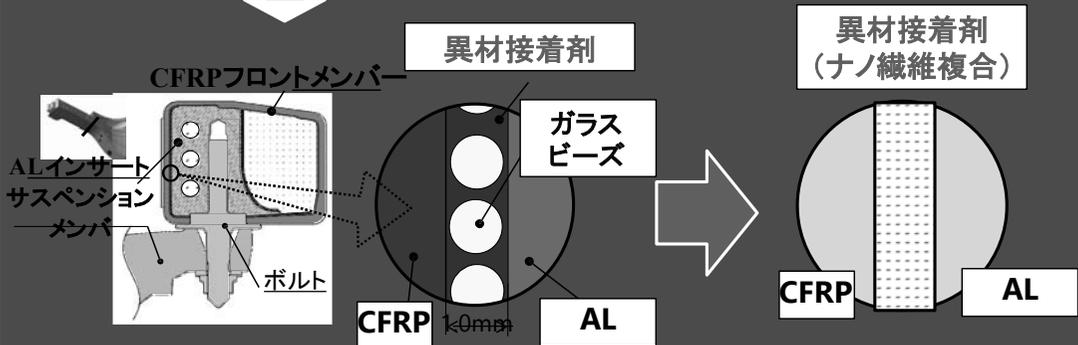
ナノ繊維複合によるCFRP塗装表面の外観品質改善

② 繊維複合接着剤

異材接着剤にナノ繊維を複合

圧縮 引張

異方性接着剤？



サスペンションメンバ締結構造
Lexus LFA

接着剤とナノ繊維のコラボ

低コスト化案

1. 自動車を取り巻く環境の変化
2. 自動車の今後(2030)
3. 自動車構成材料の変遷と今後
4. CNF(セルロースナノファイバー)への期待
5. NCV(ナノセルロース車)プロジェクト(環境省)

ご清聴ありがとうございました。

Innovative Composite Center (ICC)



Kanazawa Institute of Technology

Tokyo Campus



影山裕史
杉田享子

y_kageyama@neptune.kanazawa-it.ac.jp
ksugita@neptune.kanazawa-it.ac.jp

特別講演 「セルロースナノファイバーの
特性を活かしたプラスチック発泡体の創製」

京都大学大学院工学研究科

大嶋 正裕氏



Nanocellulose Symposium 2017
第337回 生存圏シンポジウム



セルロースナノファイバーの特性を 活かしたプラスチック発泡体の 創製

大嶋正裕

京都大学工学研究科化学工学専攻

1

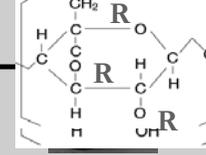
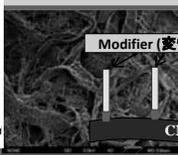
こもごもな参加理由

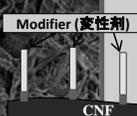
- **Aさん：**
セルロースナノファイバー（CNF）って最近よく聞く。現状を知っておく方が良さな。
- **Bさん：**
CNF興味がある。自社、製品に本当に使えるのか見極めたい
- **Cさん：**
CNFをポリマーに混ぜて使ったが、うまくいかなかった。京都プロセスと何が違うのか？

2

京都プロセス(矢野流)

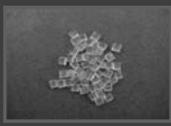
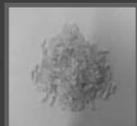
Chemical modification of Pulp(パルプの化学変性プロセス<京都プロセス>)

Pulp(化学物質)  Chemicals(化学物質)  Chemically-modified Pulp(化学変性パルプ) 

Modifier(変性剤)  Hydrophobic(疎水部)  Chemical bonding(化学結合) 

CNF 

Compounding + Pulp defibration Process(パルプの解繊とマスターバッチ作成プロセス)

Base Resins, PP or PA(ベース樹脂)  Extrusion Mixing(押出混練)  CNF/Polymer Nanocomposites(CNF+ポリマーコンポジット) 

- セルロースのOH基をアルキル基に置き換え、親水性・疎水性を調整して、ポリマーナノコンポジットを製造できる。

CNFとポリマーのナノコンポジットを作る技術

CNF／ポリマーのナノコンポジット

- ポリマーの添加剤・複合材としてどこまで展開できるか

用途展開先として

- ポリマー発泡体

なぜ発泡体への用途展開か

■ CNFの特徴 → 計量 と 強度

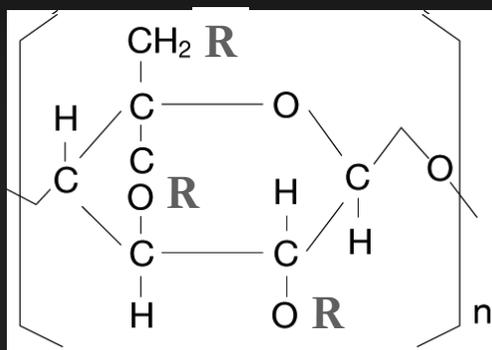
京都大学生存圏研究所生物機能材料分野HPより引用

	セルロース ナノファイバー	ガラス繊維	炭素繊維 (PAN系)	アラミド繊維 (Kevlar®49)
密度 [g/cm ³]	1.5	2.55	1.82	1.45
弾性率 [GPa]	140	74	320	112
強度 [GPa]	3	3.4	3.5	3
焼却性	○	×	△	○
価格 [円/kg]	400~	200~300	3000	5000

- 計量の利点を生かして、プラスチック部材を補強できるはず。
- 自動車プラスチック部材の軽量化＝薄肉化か発泡
- 弱くなった強度はGFで補強！ → GFをCNFで代替できれば

計量と強度だけか？

ガラスや炭素繊維にくらべ変性しやすい



機能性樹脂添加剤 = CNF

強度補強材 + Rで 発泡剤、静電防止剤、めっき触媒、増粘剤

本講演の内容

CNF/PPのナノコンポジットの発泡

(機能: 樹脂増粘剤、樹脂結晶核剤、発泡の核剤)

1. CNF/PPの増粘特性
2. CNF/PPの結晶化挙動
3. CNFの発泡核剤効果による高倍率発泡成形

CNF/PA6の無電解めっき(表面加飾)

1. 環境にやさしいめっき
2. めっき引きはがし特性

7

京都プロセス

Chemical modification of Pulp (パルプの化学変性プロセス<京都プロセス>)

Pulp (化学物質) Chemicals (化学物質) Chemically-modified Pulp (化学変性パルプ)

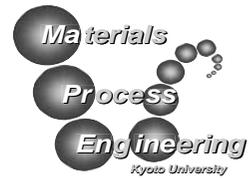
Compounding + Pulp defibration Process (パルプの解繊とマスターバッチ作成プロセス)

Base Resins, PP or PA (ベース樹脂) Extrusion Mixing (押出混練) CNF/Polymer Nanocomposites (CNF+ポリマーコンポジット)

Nanocomposite Foam Technology (発泡射出プロセスによる部材への機能付加)

Foam Injection Molding (発泡射出成形) 気体分子を微細孔に閉じ込め熱伝導効率を下げる Red → Red⁺⁺ + n e⁻
Pd²⁺ + 2 e⁻ → Pd

8

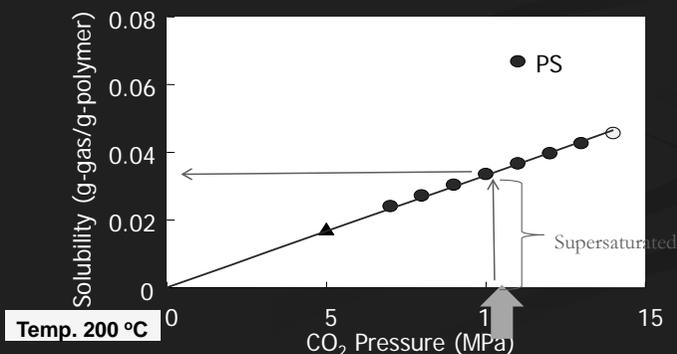
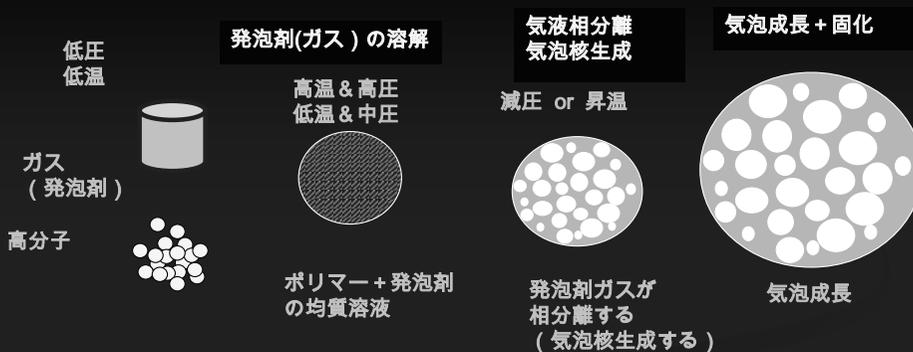


CNFと微細物理発泡

樹脂発泡法(Polymer Foaming)

- 物理発泡法 (Physical foaming) :
 - 揮発性や常温で気体である物質を発泡剤として利用 (volatile chemical is used as blowing agent)
- 化学発泡法 (Chemical foaming) :
 - 反応によりガスを発生する物質を発泡剤として使う (a certain chemical is used to produce gas by some chemical reaction for creating voids)

物理発泡の原理



物理発泡で泡ができる様子



PP (140 °C, CO₂ 10MPa)
Slow Pressure Release



PP (135 °C, CO₂ 30MPa)
Rapid Pressure Release

Taki, K.; Nakayama, T.; Yatsuzuka, T.; Ohshima, M., Visual Observations of Batch and Continuous Foaming Processes. *J. Cell. Plast.* **2003**, *39* (2), 155-169.

バッチ発泡の拡大映像 PP

Sample PP magnification 150
height 1.2 mm, width 1.6mm

Condition 165°C (Melt point)
10MPa
pressure release rate 0.34MPa/s

- Polymer :homo-Polypropylene
EA7A (Mitsubishi Chem. Co.)
 - Mw : 410,000
 - Mn : 81,000
 - Tm : 165°C
 - MFR : 1 g/10min
- Physical foaming agent
 - CO₂ >99%

材料

ポリプロピレンiPP(F133A, アルケニル無水コハク酸変性セルロース
Prime Polymer) ナノファイバー (CNF)

立体規則性 : 97 mmmm% (T-NC124, Seiko PMC)

MFR : 3.0 g/10min

370,000 =M_w

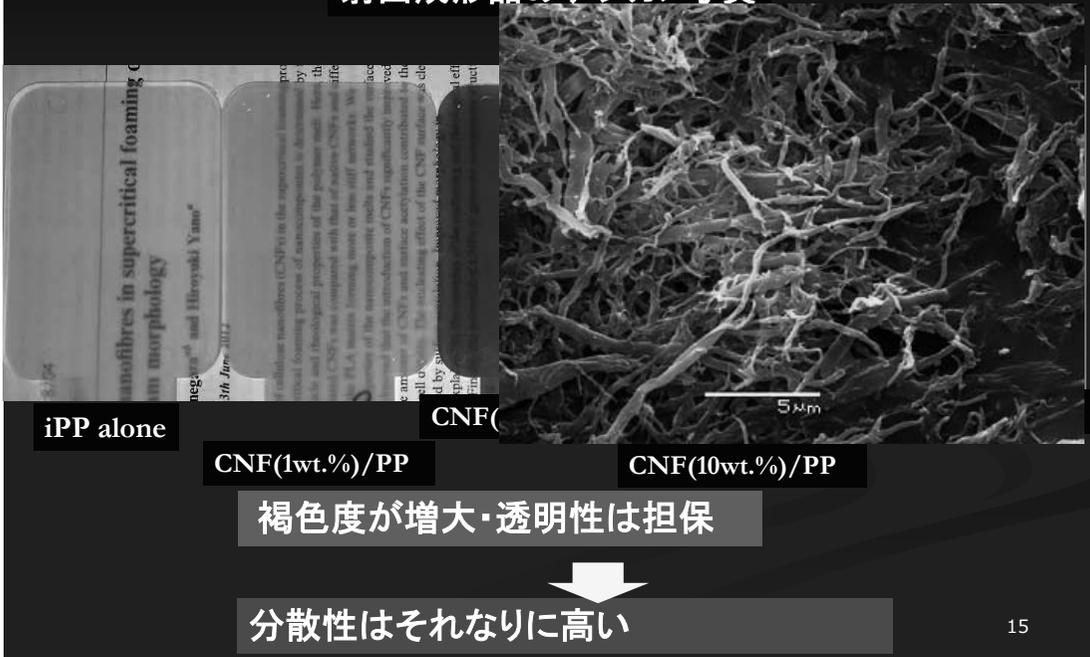
PP/CNF (17 %) マスターバッチ

Degree of OH substitution = 0.4



CNF in PP の相容性 & 分散性

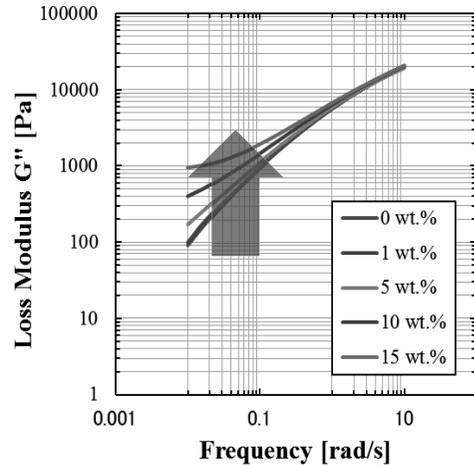
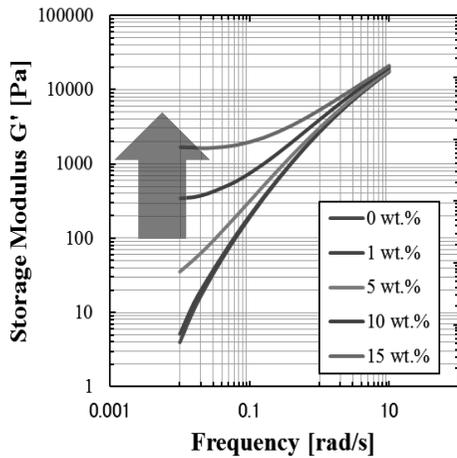
射出成形品のデジカメ写真



CNF/PP コンポジットのレオロジー特性 CNF増粘効果(ネットワーク効果)

CNF/PPコンポジットの粘弾性 (周波数Sweep)

化学変性CNFの影響

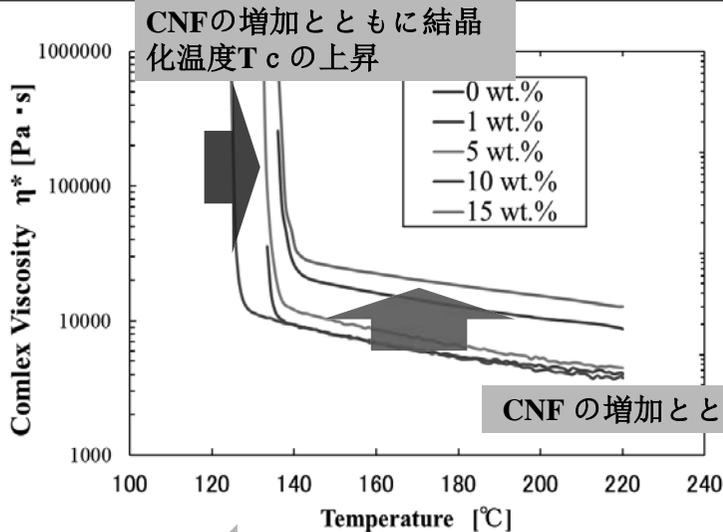


低周波数帯で、CNFのwt%の上昇とともに、 G' 、 G'' が上昇

17

CNF/PPコンポジットの粘弾性 (温度Sweep)

複素粘弾性



CNFの増加とともに粘度上昇.

Cooling rate = 2 °C/min, @0.1 Hz with 1% strain
at 0.63 rad/s strain 1%

18

CNFのPP結晶化促進機能

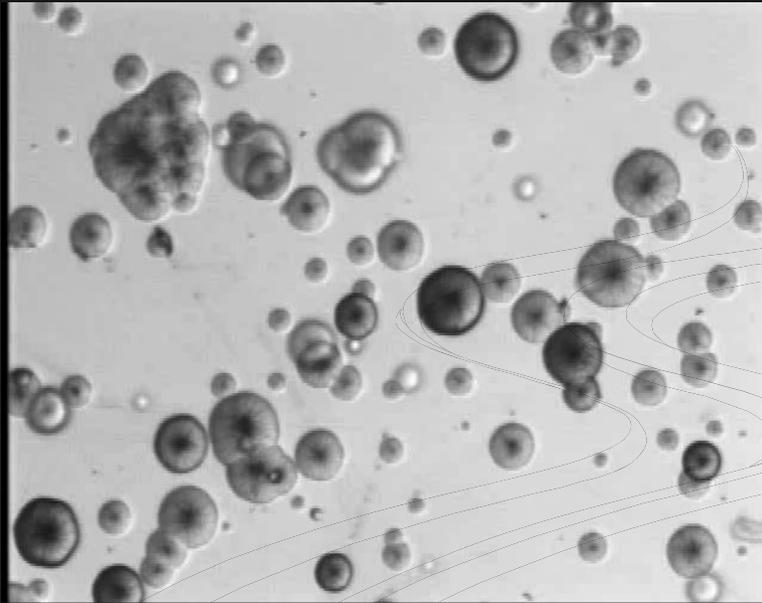
19

なぜ微細発泡成形で結晶が役に立つのか

20

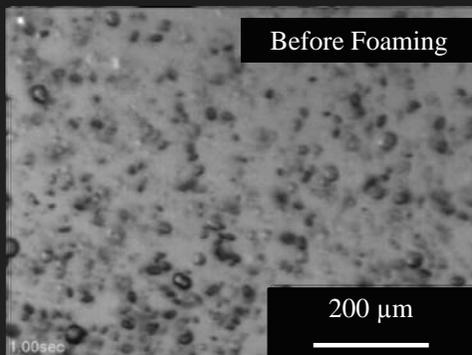
結晶＝発泡核剤

K. Taki, et al. Ind. Eng. Chem. Res., 50, 3247 (2011)



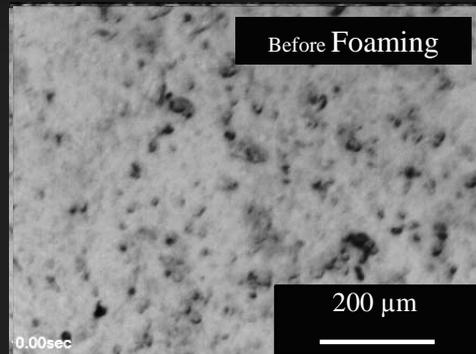
21

バッチ発泡の可視化映像 PPとPP/CNF (N₂発泡)



iPP alone

PP alone foamed with N₂ (6 → 0.1MPa)
@130°C

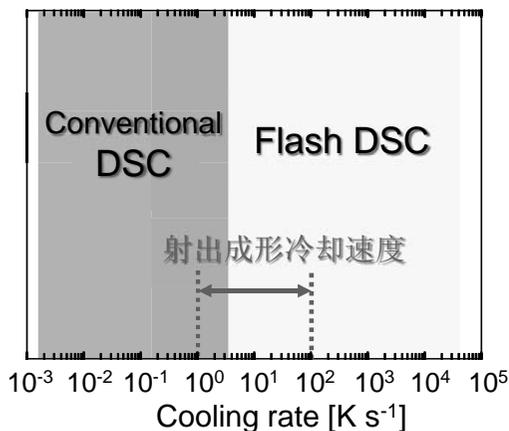


iPP+CNF

PP+CNF(5%) foamed with N₂ (6 → 0.1MPa)
@133°C

射出成形における結晶化（急冷場）

樹脂を高温で融解→成形中に樹脂が冷却され，固化
冷却速度：1 ~ 100 K/sec



Flash DSC1
(METTLER TOLEDO)

超高速DSC

従来の装置では不可能な，
高速冷却場での熱分析が可能

23

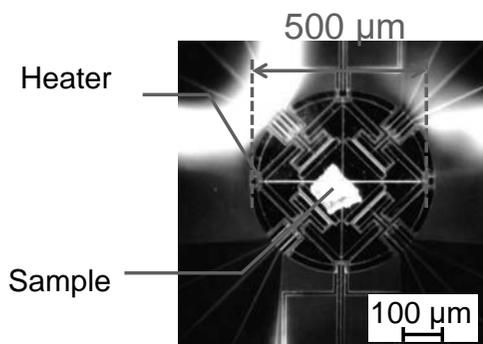
測定方法

Isotactic-Polypropylene (iPP) : F133A, プライムポリマー

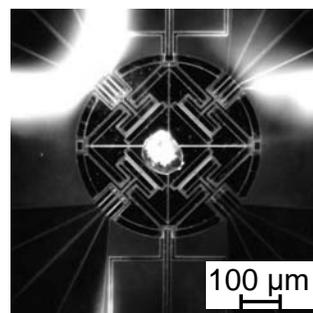
試料厚さ：10 μm(マイクローム切削)

サンプル面積：100×100 μm

Chip sensor



Melt

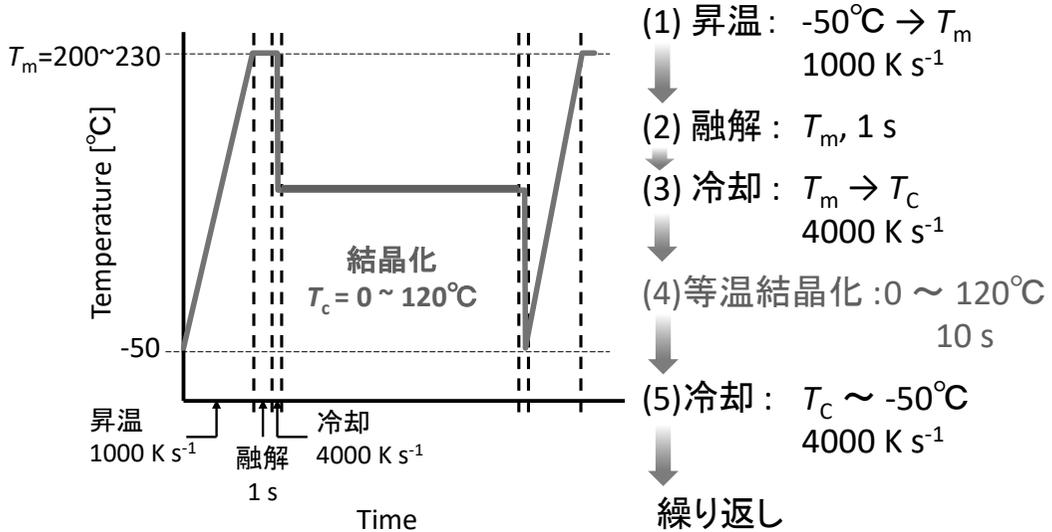


24

等温結晶化測定

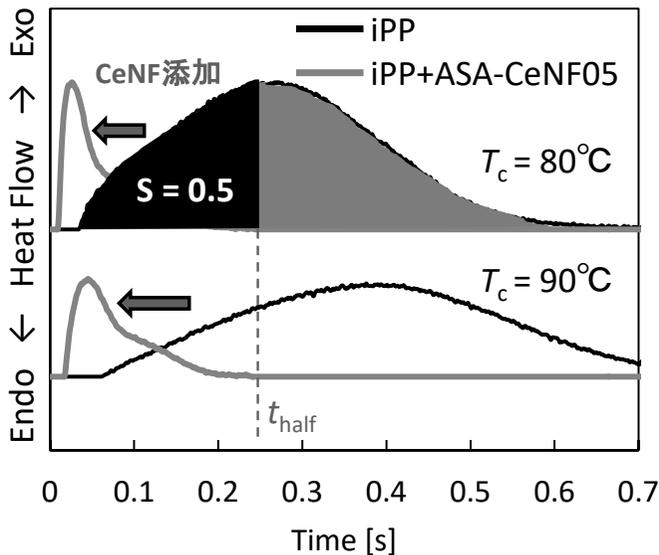
結晶化速度の温度変化を測定

結晶化メカニズムを解析



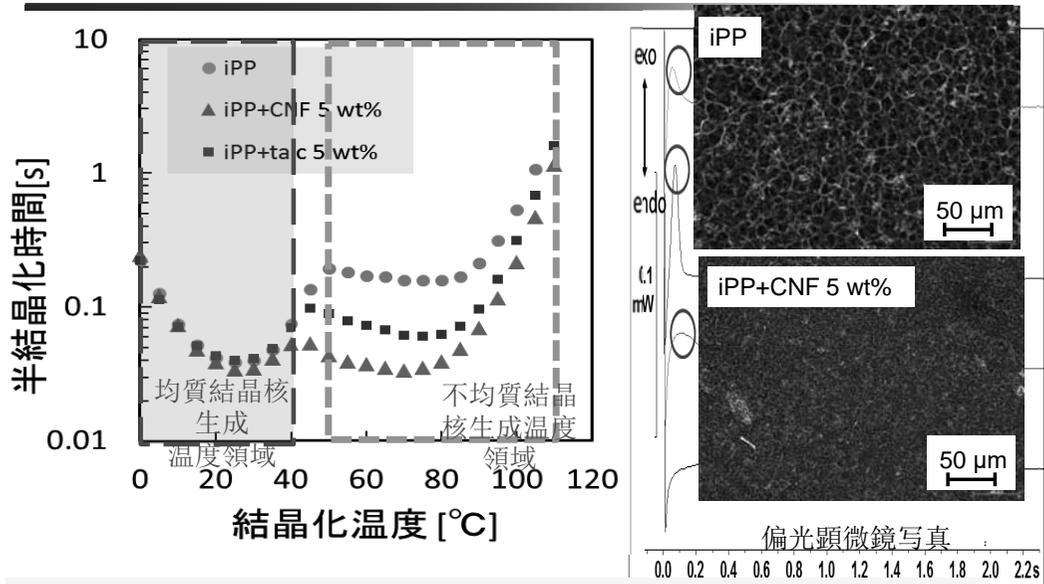
iPP+ASA-CeNFの等温過程DSCカーブ

*各サンプル80°Cにおけるピークトップ高さでカーブを正規化



各結晶化ピーク面積 (S) を1とし,
 $S = 0.5$ となる時刻を半結晶化時間 (t_{half}) と定義 \blacktriangleright t_{half} を用いて
 結晶化速度を評価

等温結晶化速度 (Peak時間) と CNF



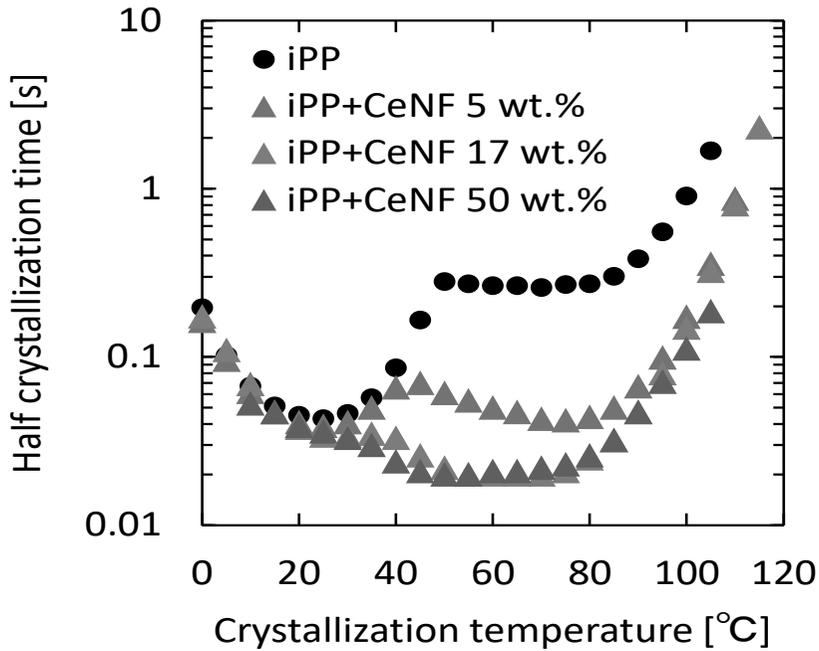
変性CNFは半結晶化時間を不均質核生成温度領域で大幅に短くする
変性CNFは、不均質結晶核生成を促進する

27

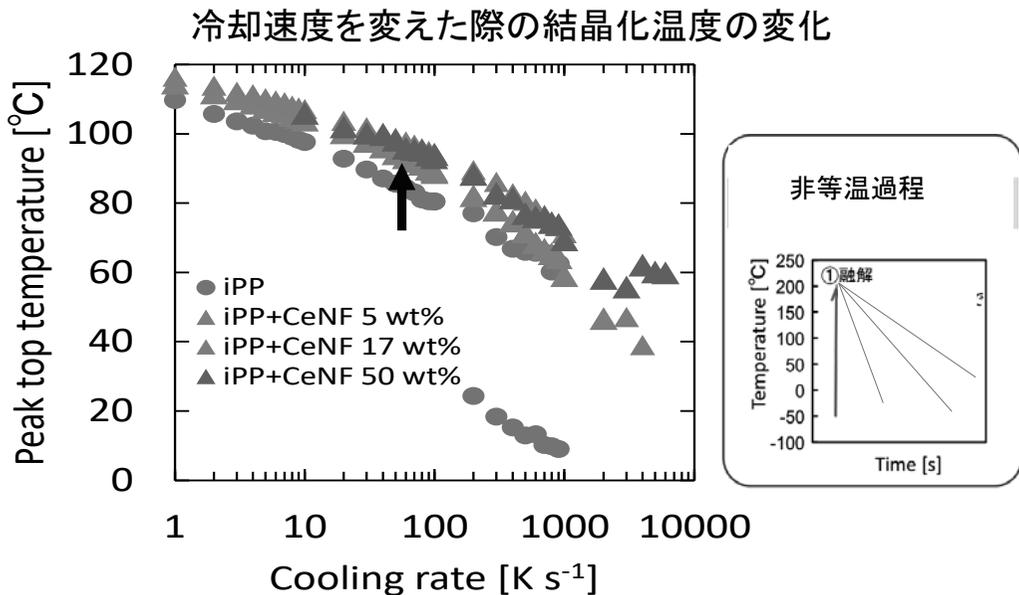
CNF添加量の結晶化速度への影響

28

CNFの濃度とiPPの結晶化速度



等温・非等温結晶化挙動(CNF濃度)



CNF添加による結晶化温度の向上

疎水性官能基の種類の 結晶化温度への影響

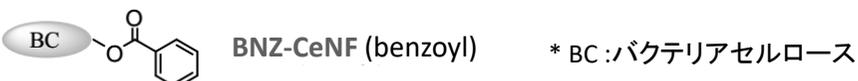
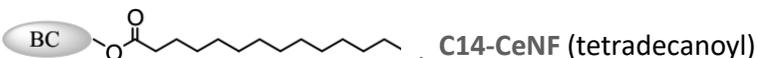
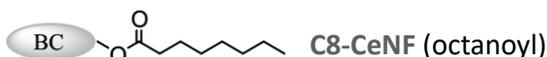
サンプル②: 官能基の異なるCNF添加PP

32/22

◆ ベース樹脂 : PP粉末 (H50000, プライムポリマー)

◆ 添加剤 : エステル化変性CeNF (DS = 0.4)

(バクテリアセルロース由来のCeNFをエステル化変性)



◆ サンプルの作製

● 乾燥CNFの粉碎



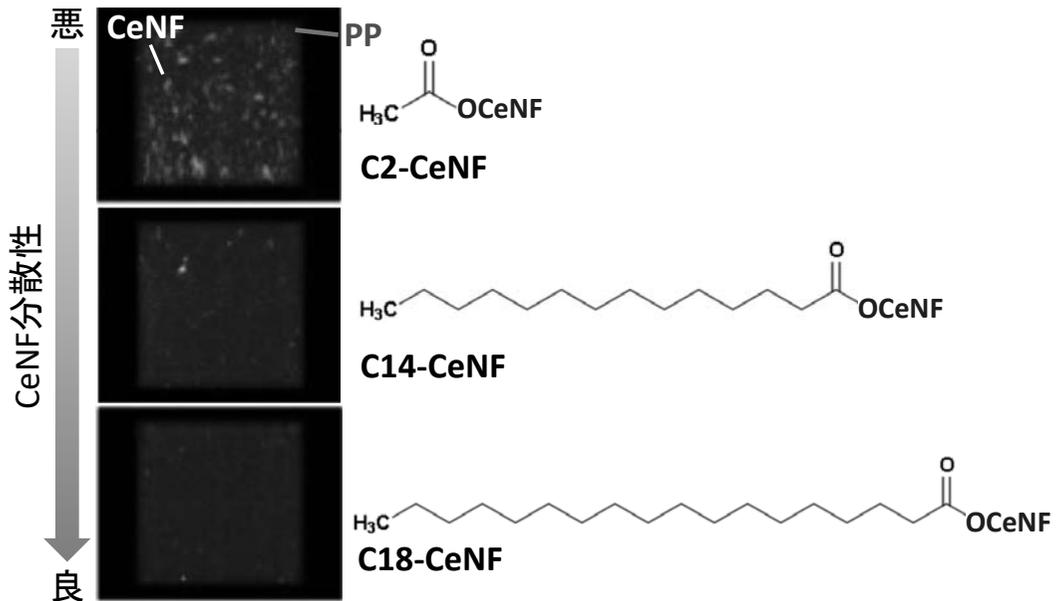
● PPとCNFの混練 (ラボプラストミル, KF-15V, 東洋精機)

- セルロース分で5 wt.%となるようにCeNFを添加
- 温度: 180°C, 回転数: 120 rpmで約20 min混練

[8] Melissa B. Agustin, Fumiaki Nakatsubo, Hiroyuki Yano, Cellulose (2016) 23:2887-2903

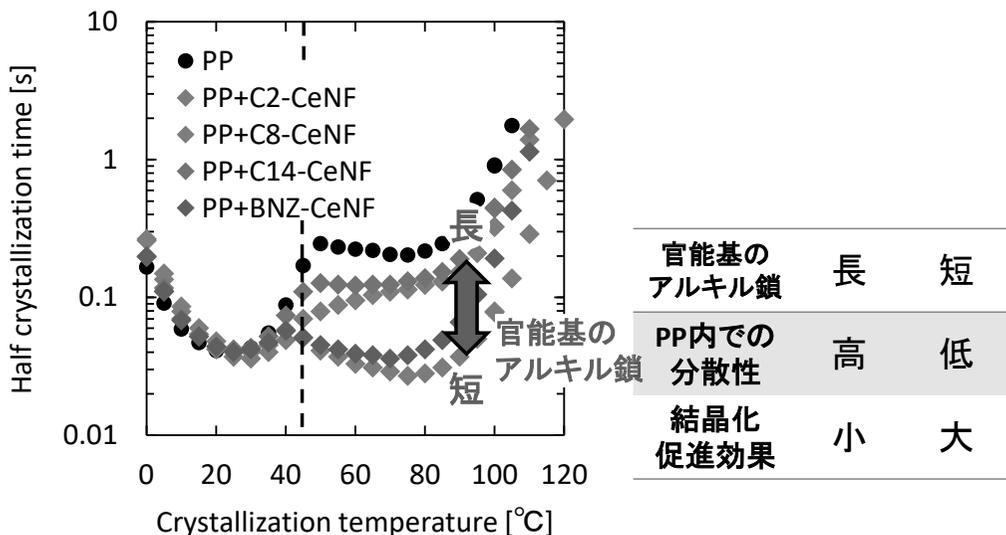
CeNF官能基の種類とPP内での分散性

PP+エステル化変性CeNFのX線CT画像(京大生存圏研究所 成果発表 2016)

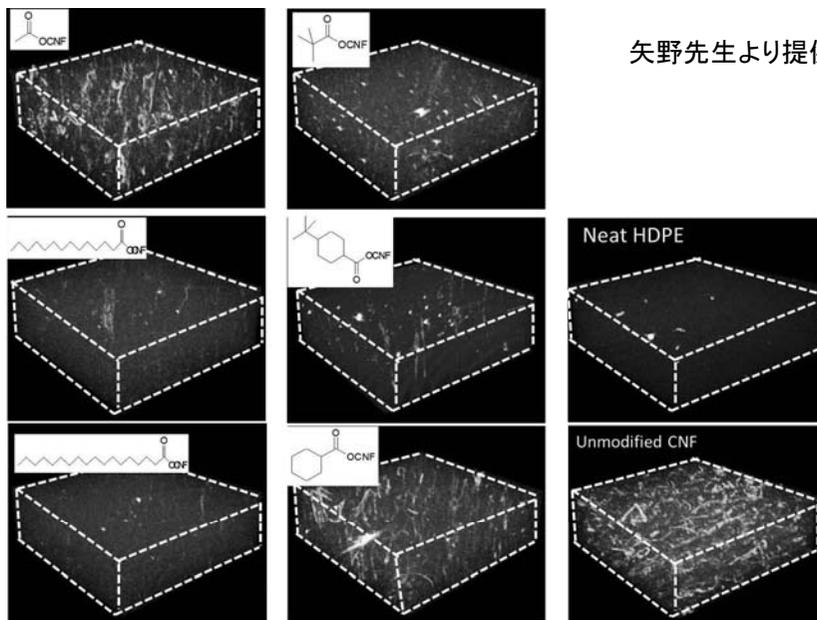


官能基のアルキル鎖が長いほどPP融体との親和性が高い

等温過程 t_{half} に対する官能基の種類の影響

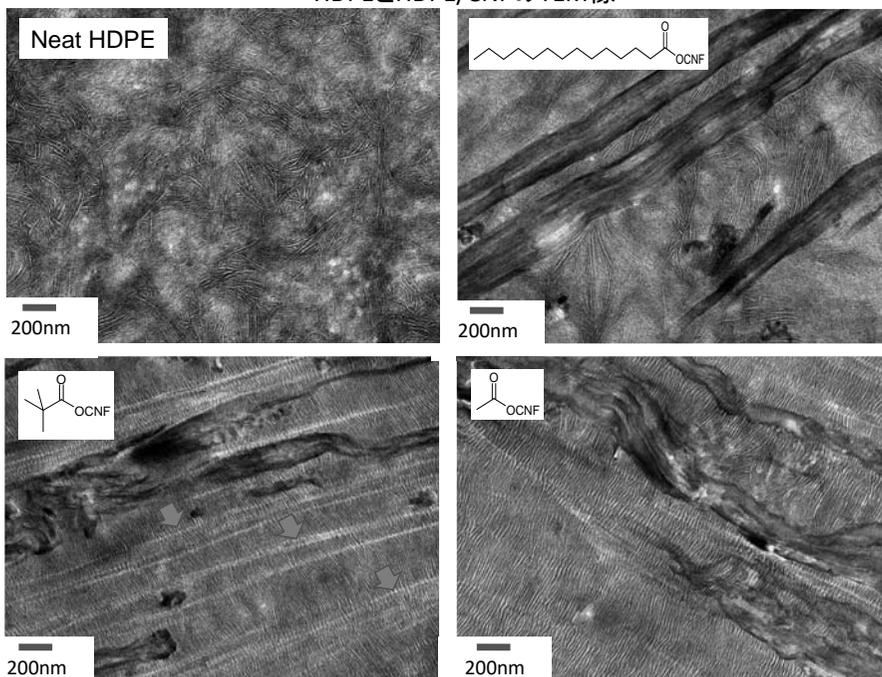


- エステル化変性CeNF添加により, PPの不均一核生成が促進
- 官能基のアルキル鎖が長いほど分散性は向上
 $\Leftrightarrow t_{half}$ の変化は小さい



X線CT画像 HDPE と HDPE / CNFの射出成型品のX線CT画像
 Samples were injected from bottom to top.

HDPEとHDPE/CNFのTEM像



変性に使う官能基によって結晶の構造もことなる

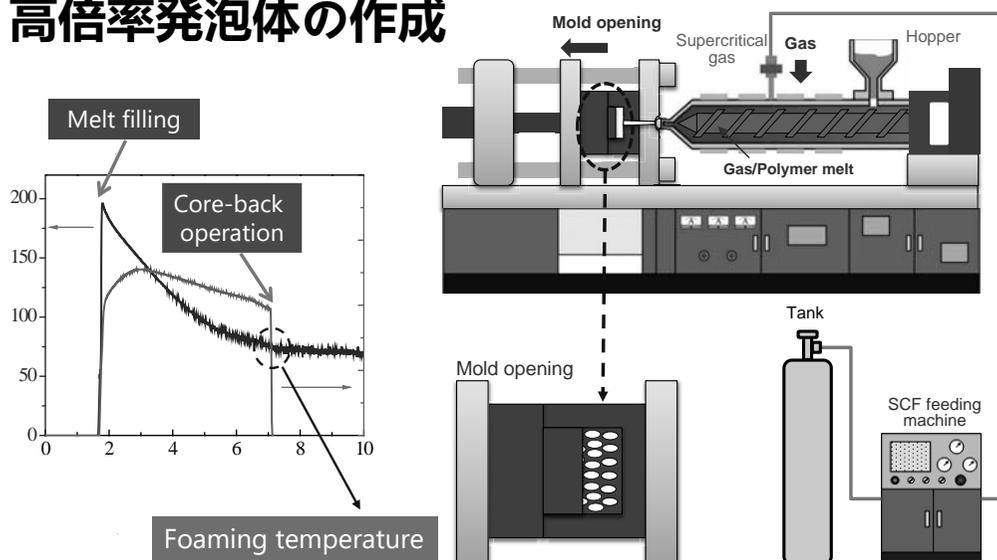
矢野先生より提供

CNFの添加効果による高倍率発泡成形

37

コアバック射出発泡成形

高倍率発泡体の作成



38

コアバックのあるなし泡はどう違うか？

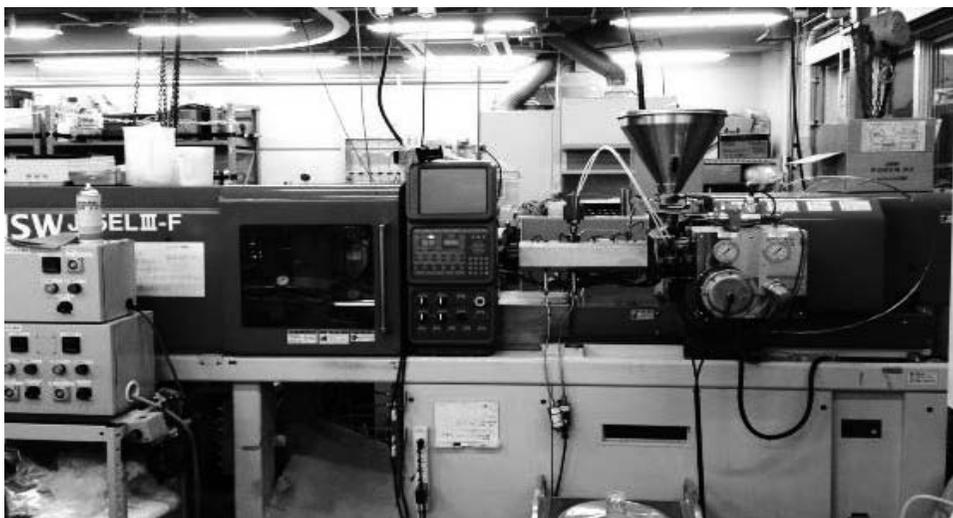
- PP210°C / CO₂0.8%



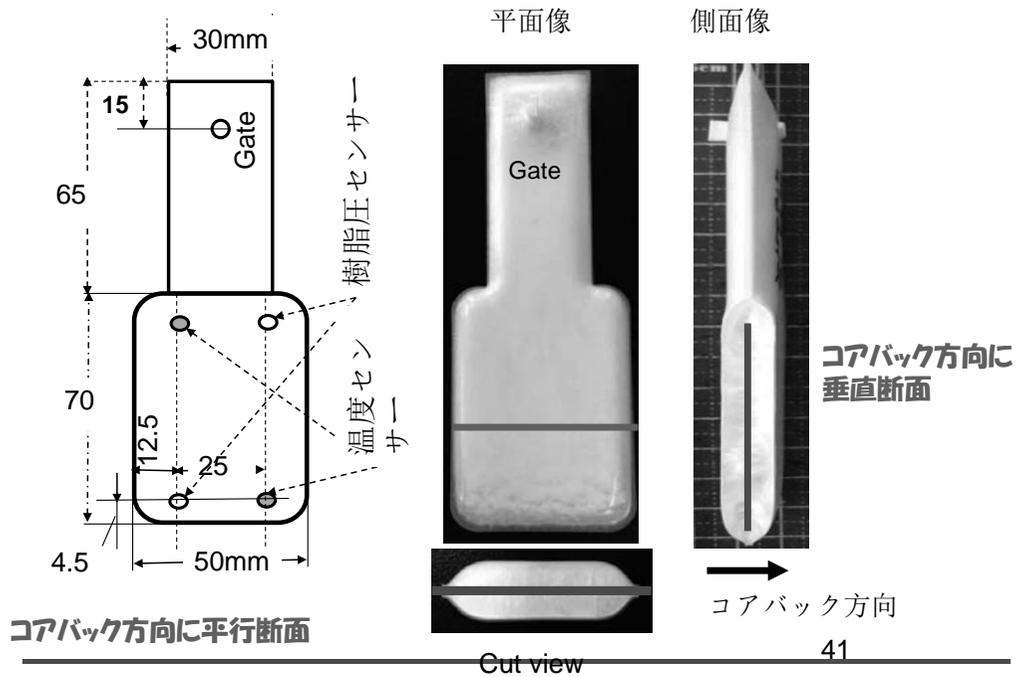
39

装置外観

(J35EL III-F) 35 ton MuCell Machine, Japan Steel Works

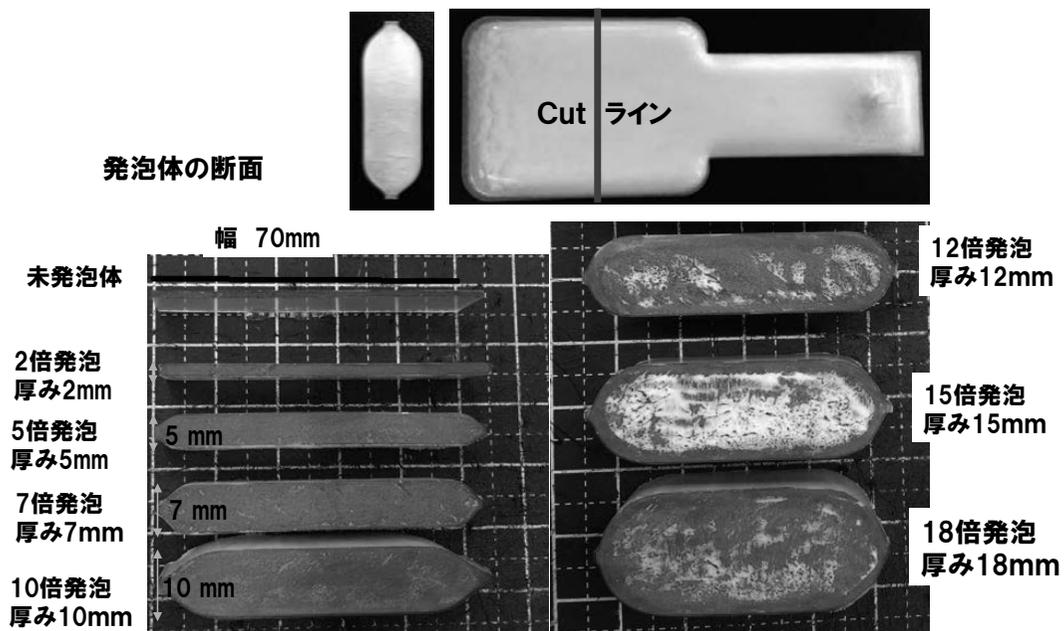


金型キャビ形状と成形品形状



18倍発泡を達成

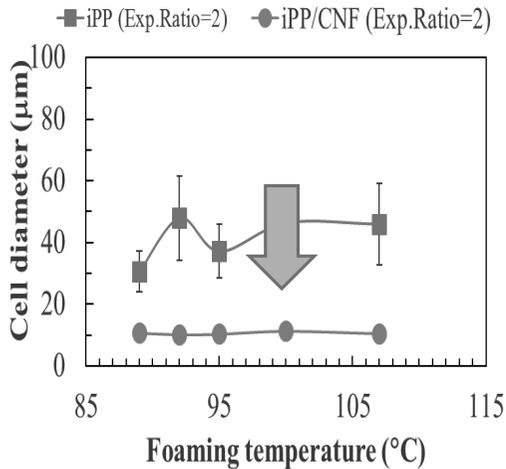
CNF (5wt%) /PP Composite Foam



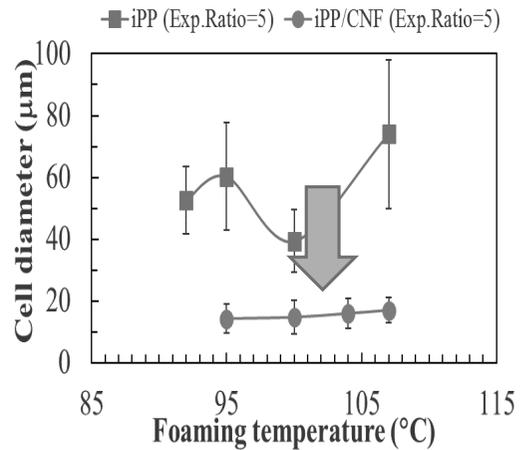
発泡体の切断面を赤色インクで塗る

発泡温度とセル径（2倍と5倍発泡）

Expansion ratio 2



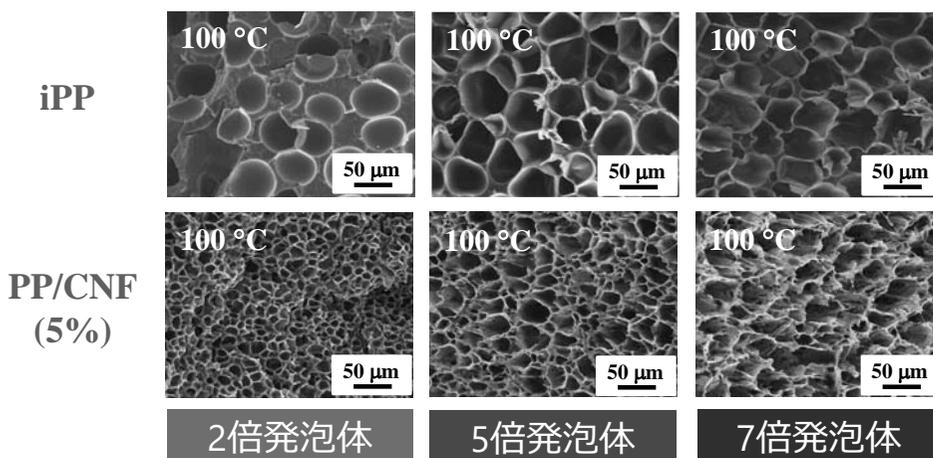
Expansion ratio 5



CNFの添加により微細化する（核剤効果）

43

発泡体のセル構造（2-7倍率）



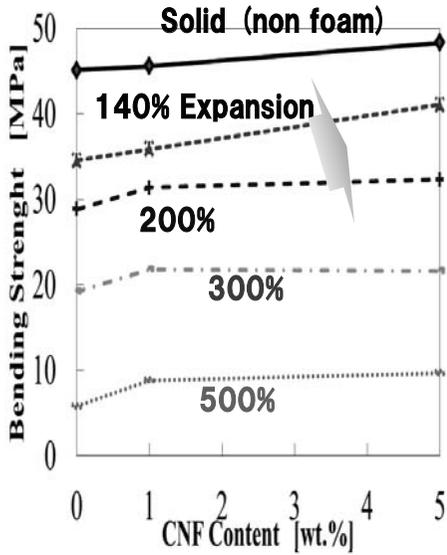
□ CNF 添加は、セルを安定化し、孔径を小さくさせる。

□ CNF 添加は、セル数を増加させる。

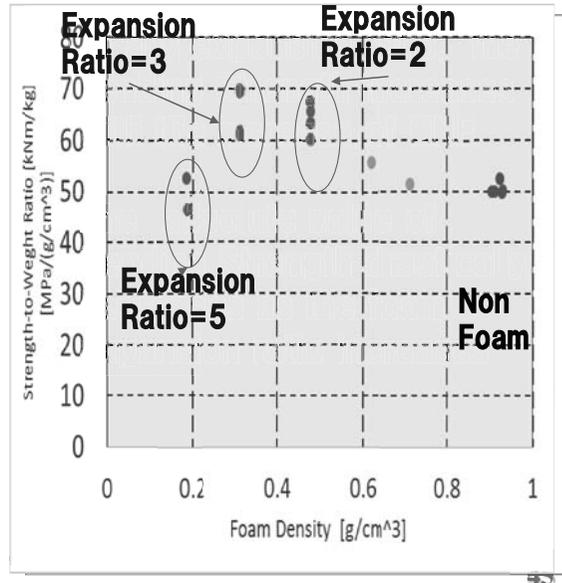
44

CNF/PPの機械的強度－3点曲げ試験－

曲げ強度とCNF濃度

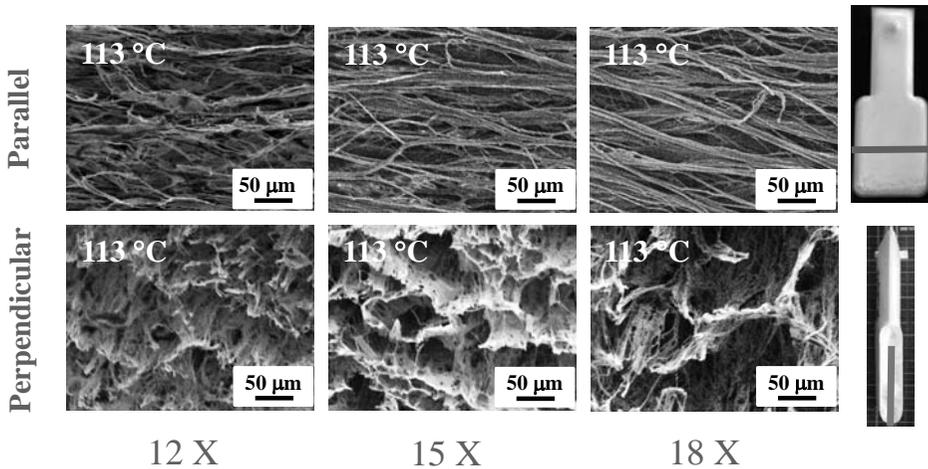


3倍発泡までは、比強度は未発泡体より大

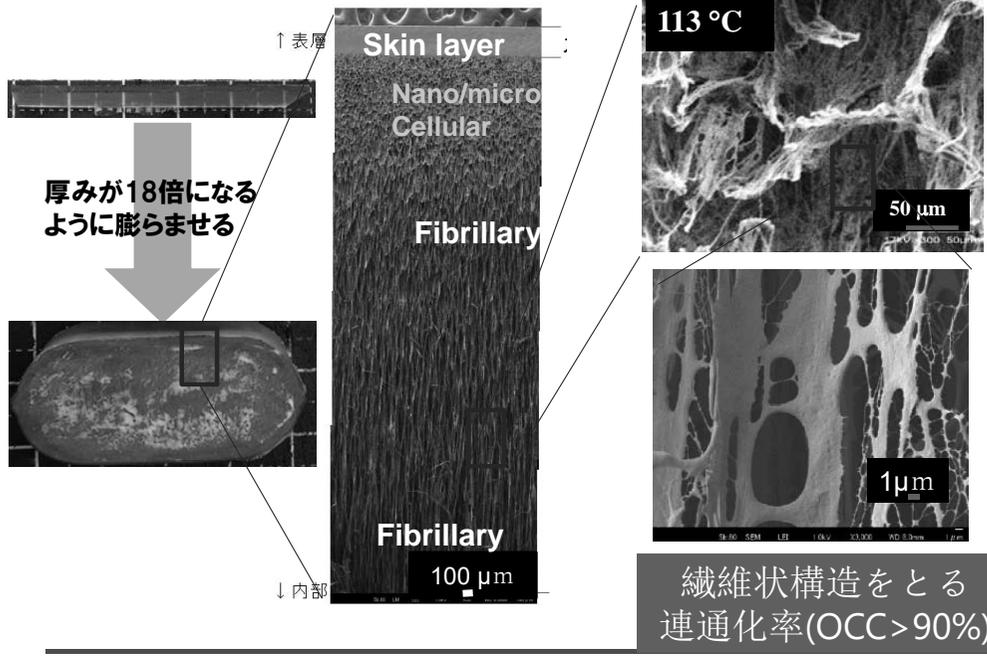


高発泡倍率で見られる繊維状構造

Higher Expansion Foams

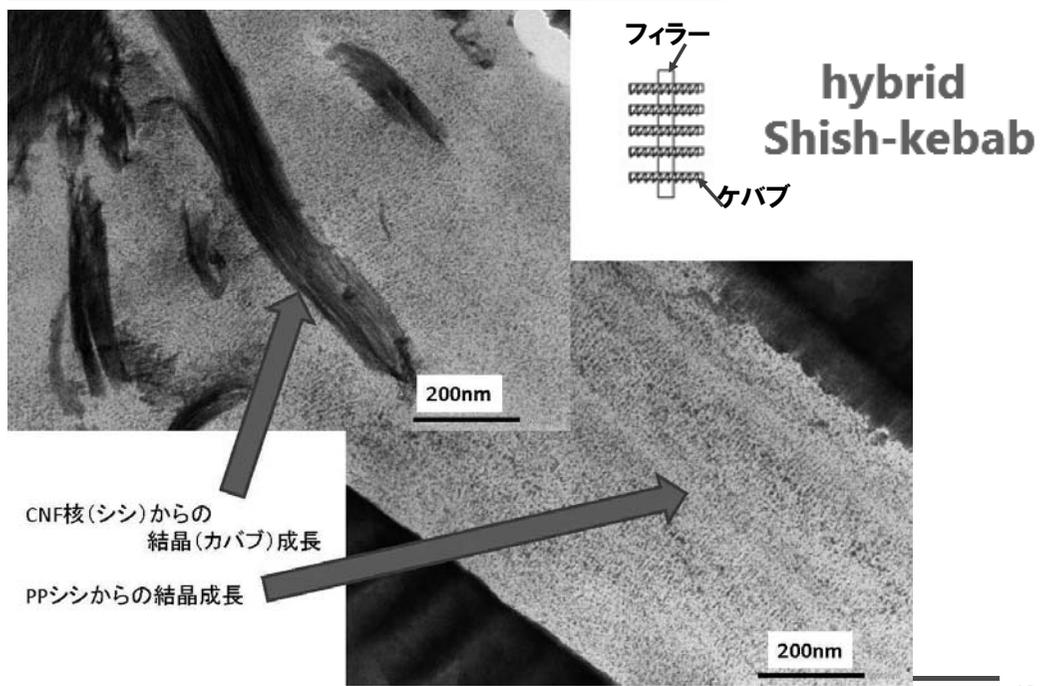


18倍発泡体の空隙(繊維状)構造



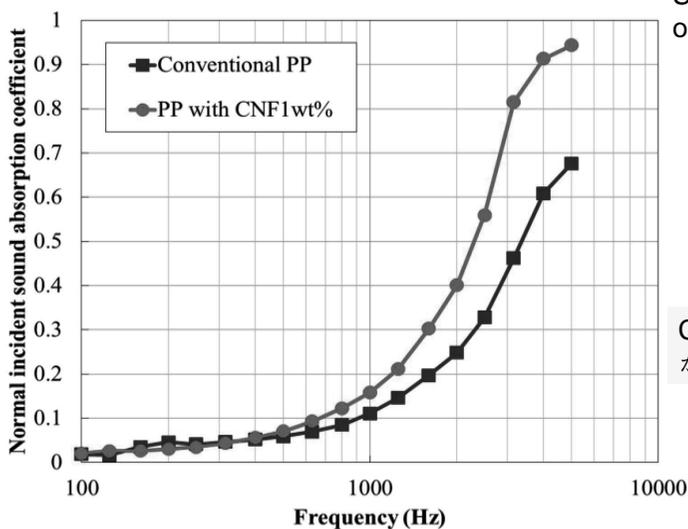
拡大撮影

高倍率PP/CNF内のシシケバブ結晶構造

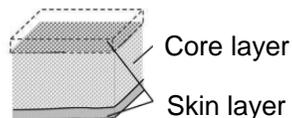


吸音性(6-fold)

Φ40 mm Acoustic impedance tube was used

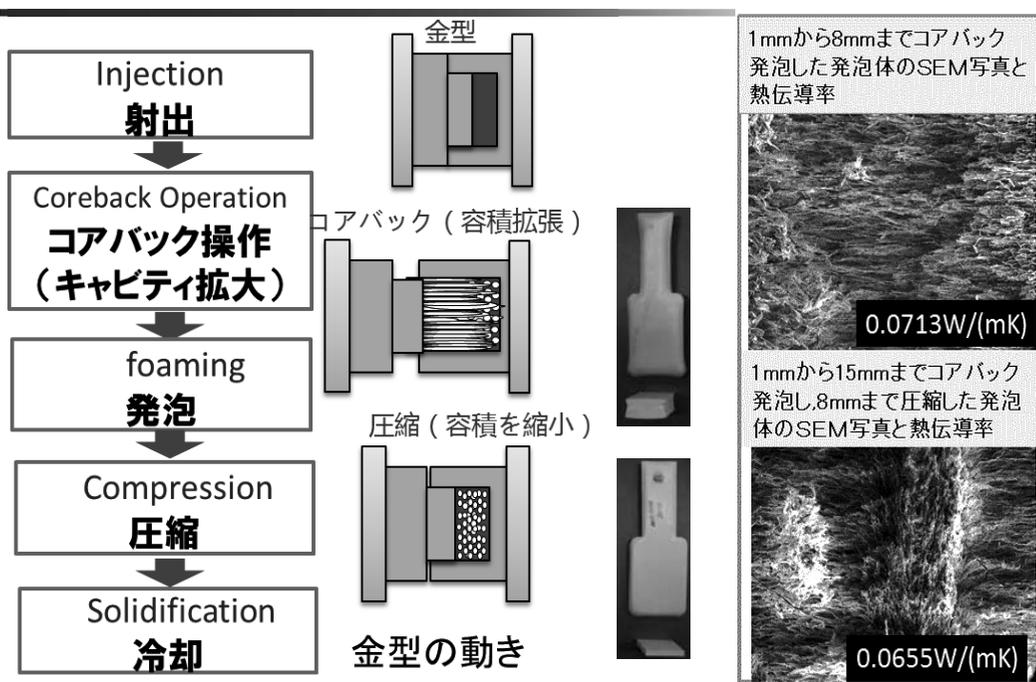


Skin was removed from one side

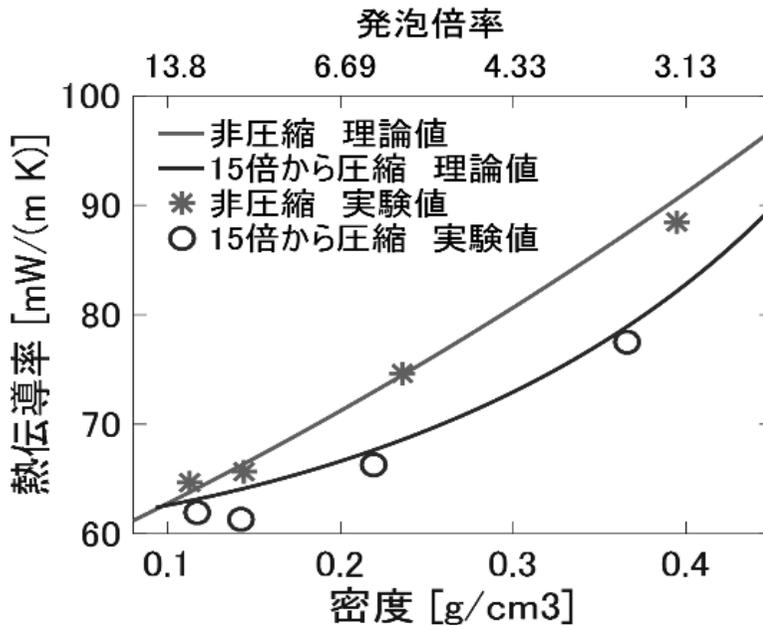


CNFによって、吸音性が上がっている。.

コアバック(容積拡張)と圧縮による断熱性の向上



繊維状構造を活かした断熱性の向上



51

CNFの微細発泡体部材応用のまとめ

- CNFをPPの増粘剤
- CNFをPPの結晶核剤(T_cの上昇・増核剤)
- CNFを発泡核剤
- CNFで高倍率発泡体(繊維状構造体)創製

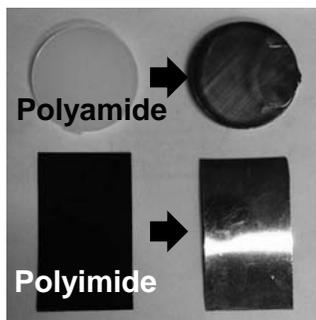
CNF分散性と官能基が鍵

52

CNFと無電解めっき

CNFの欠点（水を吸う）を逆にとる

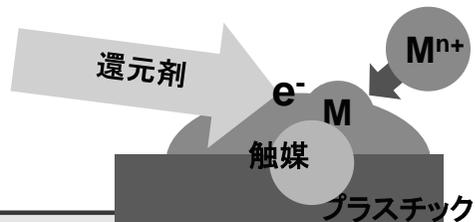
無電解メッキ



無電解Ni-P メッキの前後の外観の違い

プラスチック表面の改質・修飾

- 軽量化
- 成形の簡易化
- 電磁波シールド
- 耐候性

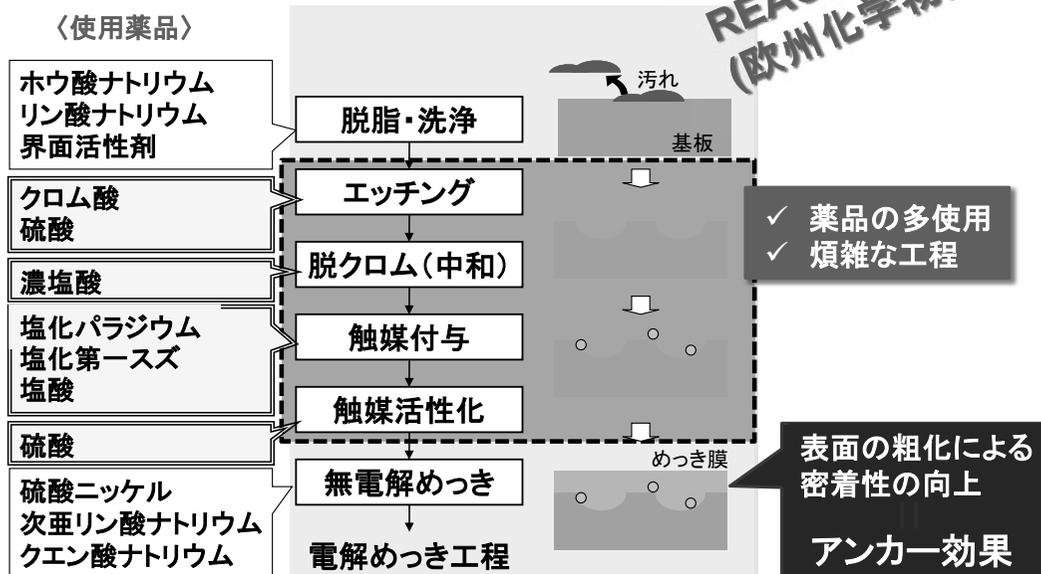


無電解メッキ反応

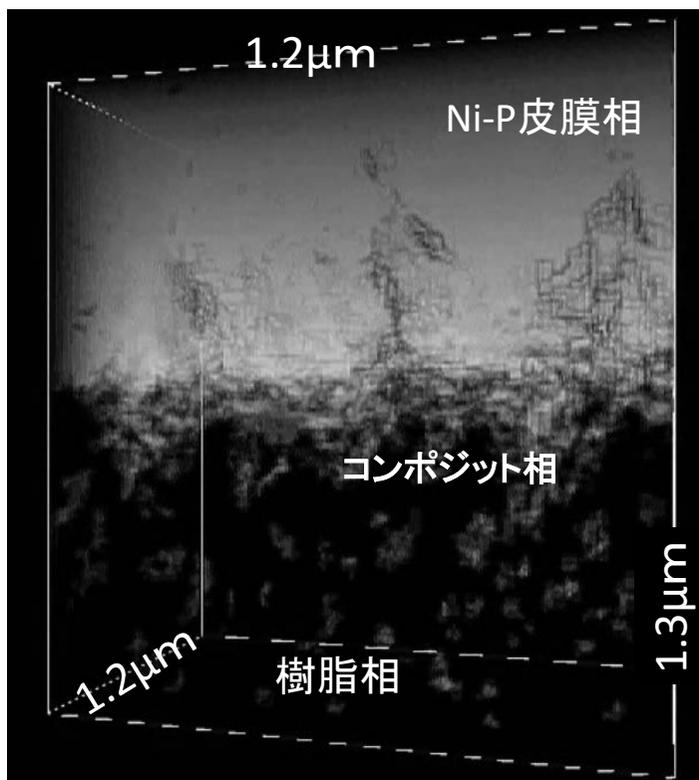
- ◆ 当初反応は触媒周りで起こる
- ◆ 自己触媒反応によってメッキ層は促進

従来の無電解めっきプロセス

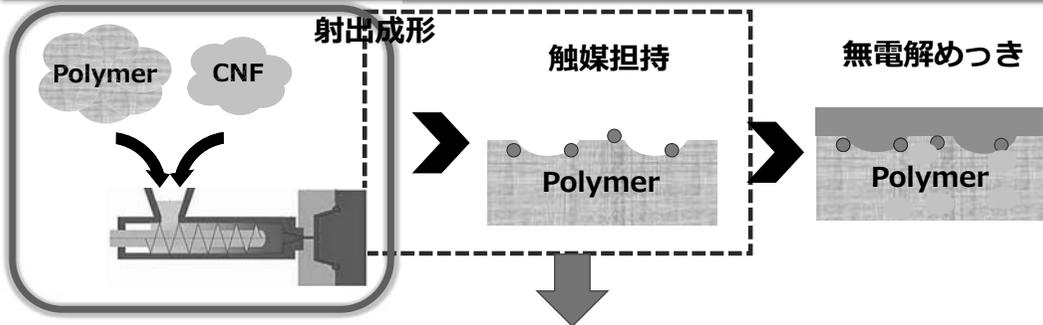
REACH & RoHS
(欧州化学物質規制)



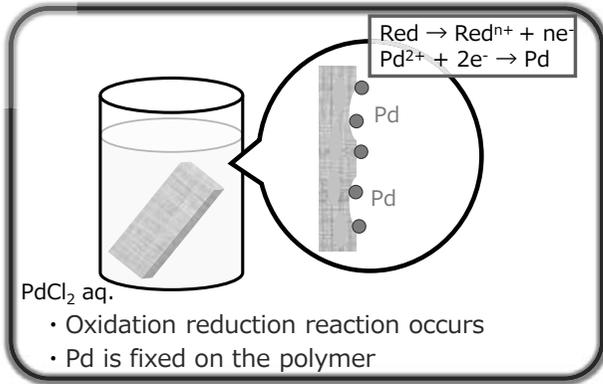
55



CNFで無電解めっき性能向上

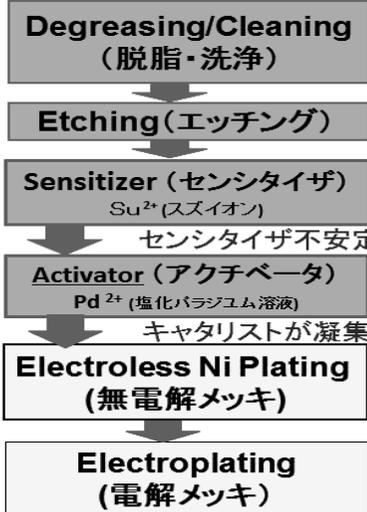


☞ メカニズムは未解明
CNFの末端還元基の効果
CNFの親水性



従来法

sensitizer-activator process



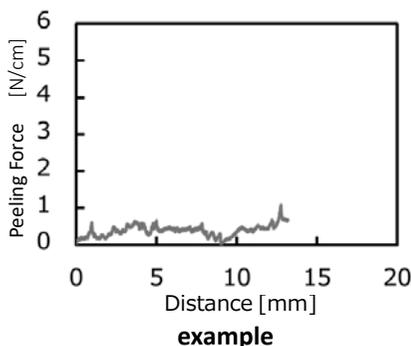
新規法

CNF-activator process



通常 - ナイロン6 -

✓ 引き剥がし強度試験



Take
some samples

➔

Averaging

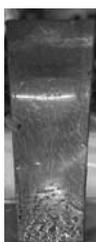
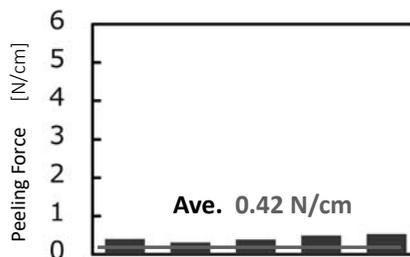


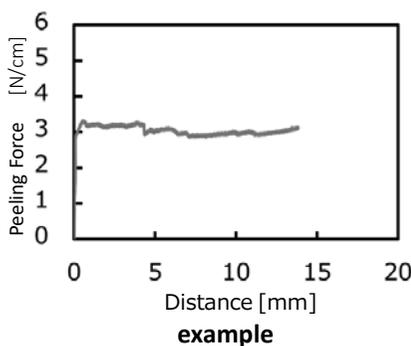
Image picture

ナイロン樹脂単体では...

- 引き剥がし強度は非常に小さかった
- 表面にクラックが多数発生した

- ナイロン/CNF (異なるコンポジット法) -

✓ 引き剥がし強度試験



Take
some samples

➔

Averaging

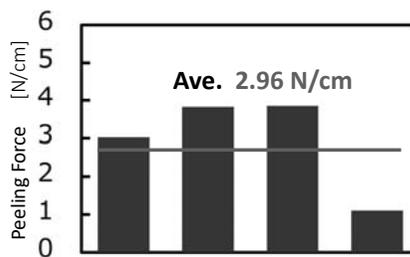


Image picture

- 引き剥がし強度が大きく向上
- 表面にクラックは発生しなかった



- メカニズムの解明
- 最適な成形・反応条件の探索の必要性

総まとめ

- CNFとのブレンドにより、空隙率94%(18倍)のPP発泡体を創製可能とした。
- フィブリル構造により、吸音性が向上した多孔体が創製できた。
- フィブリル構造の特性を活かし、コアバック+圧縮成形で、断熱性を向上できた
- CNFとのコンポジット化により、NiPメッキ性が向上することを発見した。

CNF＝樹脂添加剤
適度な分散と用途に応じた官能基による変性(各社の独自性)が可能。

61

謝辞

- 京都大学 矢野浩之先生
 - JST－ALCAプロジェクトの皆様
京都産業技術研究所、星光PMC
 - NEDO プロジェクトの皆様
 - 共同研究企業
マツダ、ダイキョウニシカワ、日立マクセル
-

62

ご清聴ありがとうございました



63

「セルロースナノファイバーの
社会実装に向けた環境省の取組」

環境省地球環境局

峯岸 律子氏



未来の
ために、
いま選ぼう。



Nanocellulose Symposium 2017
第337回 生存圏シンポジウム
～CNF材料開発は異分野連携で～

**セルロースナノファイバの社会実装に向けた
環境省の取組**

平成29年 3月13日
環境省 地球環境局
地球温暖化対策課 地球温暖化対策事業室

パリ協定の採択・署名

- COP21 (2015年11月30日～12月13日、於：フランス・パリ)において、「パリ協定」(Paris Agreement)採択
 - ✓ 「京都議定書」に代わる、2020年以降の温室効果ガス排出削減等のための新たな国際枠組み
 - ✓ 歴史上初めて、全ての国が参加する公平な合意
- 安倍総理が首脳会合に出席
 - ✓ 2020年に現状の1.3倍の約1.3兆円の資金支援を発表
 - ✓ 2020年に1000億ドルという目標の達成に貢献し、合意に向けた交渉を後押し
- 2016年4月22日にパリ協定署名式を米国・NYで開催
 - ✓ 我が国を含む175ヶ国・地域が署名(一つの国際条約に対する一日の署名国として史上最多)



● **パリ協定のポイント**

- ✓ 世界共通の長期目標として平均気温の上昇を2℃より十分下方に抑えること(2℃目標)の設定更に1.5℃までに抑えるよう努力することへの言及
- ✓ 主要排出国を含む全ての国が削減目標を作成、提出、維持し、その目的を達成するため国内措置を遂行することを規定。また、削減目標を5年ごとに提出・更新
- ✓ 長期の温室効果ガス低排出発展戦略を作成、提出するよう努めるべき
- ✓ 全ての国が共通かつ柔軟な方法で実施状況を報告し、レビューを受けること
- ✓ 適応の長期目標の設定、各国の適応計画プロセスや行動の実施、適応報告書の提出と定期的更新
- ✓ イノベーションの重要性の位置付け
- ✓ 5年ごとに世界全体の実施状況を検討する仕組み(グローバル・ストックテイク)
- ✓ 先進国が資金の提供を継続するだけでなく、先進国以外の締約国も自主的に資金を提供
- ✓ 我が国提案の二国間クレジット制度(JCM)も含めた市場メカニズムの活用を位置づけ
- ✓ 発効要件を国数のみならず排出量の二重の基準へ

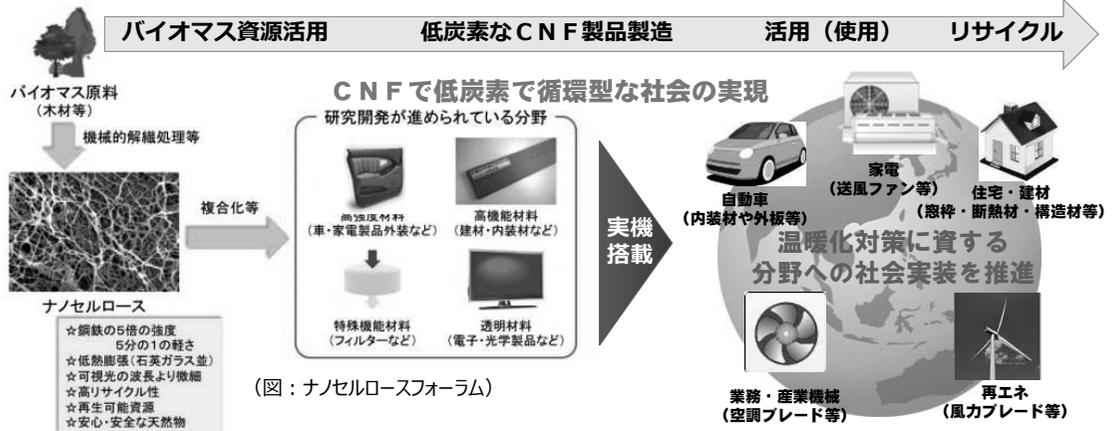
セルロースナノファイバーの環境政策における位置づけ

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。

関係省庁	主な役割分担
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。

計画に位置付ける主要な対策・施策

(運輸部門の取組)

- 次世代自動車の普及、燃費改善
 - 次世代自動車 (EV,FCV等) の新車販売に占める割合を5割〜7割に
- その他運輸部門対策
 - 交通流対策の推進、ICドライブ、公共交通機関の利用促進、低炭素物流の推進、モーダルシフト

(エネルギー転換部門の取組)

- 再生可能エネルギーの最大限の導入
 - 固定価格買取制度の適切な運用・見直し、系統整備や系統運用ルールの整備
- 火力発電の高効率化等
 - 省エネ法等の基準の強化等による電力業界全体の取組の実効性確保、BATの採用、小規模火力発電への対応
- 安全性が確認された原子力発電の活用

(その他温室効果ガス及び温室効果ガス吸収源対策)

- 非エネ起源CO₂、CH₄、N₂O、代替フロン等4ガス、森林吸収源対策等の推進

(分野横断的施策)

<目標達成のための分野横断的な施策>

- J-クレジット制度の推進
- 国民運動の展開
- 低炭素型の都市・地域構造及び社会経済システムの形成

<その他の関連する分野横断的な施策>

- 水素社会の実現
- 温室効果ガス排出抑制等指針に基づく取組
- 温室効果ガス算定・報告・公表制度
- 事業活動における環境への配慮の促進
- 二国間クレジット制度 (JCM)
- 税制のグリーン化に向けた対応及び地球温暖化対策税の有効活用
- 金融のグリーン化
- 国内排出量取引制度

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 (P32「自動車単体対策」)

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需要側のエネルギー消費をより効率的にする技術の社会実装に向けた研究開発・実証を進める。(P53「地球温暖化技術開発と社会実装」)

(基盤的施策、国際協力の推進等)

- 技術開発と社会実装、観測・監視体制の強化
 - GaN (窒化ガリウム)、セルロースナノファイバー、蓄電池、海洋IT利ダ、いぶき
 - 2050年頃を見据えた「イノベーション・環境イノベーション戦略」
- 公的機関の取組
 - 国、地方公共団体の率先的取組
- 国際協力の推進
 - パリ協定への対応、JCM、REDD+
 - 世界各国、国際機関との協調
- 計画の進捗管理
 - 毎年進捗点検、3年ごとに見直しを検討
 - パリ協定の目標の提出・更新サイクルを踏まえ対応



セルロースナノファイバー (CNF) 等の次世代素材活用推進事業 平成27・28年度実績

様々な製品等の基盤となる素材にまで立ち返り、自動車部材、発電機、家電製品等の軽量化や燃費・効率改善による地球温暖化対策への多大なる貢献が期待できるCNF等の次世代素材について、メーカー等と連携し以下の取組を実施

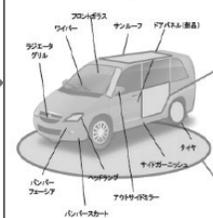
平成27年度地域における低炭素なセルロースナノファイバー用途開発FS委託業務

- CNFの実現性の高い地域モデル事業の提案、及び事業性、CO₂削減量の評価等を実施
- 地球温暖化対策に特に貢献が期待できる用途開発分野を特定するとともに、短期的に実現可能と考えられる用途において、関係自治体等と協力し、地域における事業計画の提案、事業採算性の分析評価、事業実施上の課題抽出を行い、事業の実現可能性を評価する。

- 1) 静岡県エリア：静岡大学
県内産業を利用した「原料〜製品製造・使用・廃棄」の地域モデル構築
- 2) 三重県エリア：三重県産業支援センター
林産、海産等の地域資源のCNF活用と地域内企業連携モデル
- 3) 岡山県エリア：岡山県
CNF製造から部品製造まで県内産業で一貫して行う地域モデル



平成27、28年度セルロースナノファイバーを活用したモデル事業の推進計画の策定委託業務



CNFの早期社会実装に向けたモデル事業の事業計画の策定等を行うこととしており、事業の普及促進、ひいては環境保全と環境産業の発展による経済活性化するために必要な事項について、専門的な知見を得ることを目的とし、事業推進検討委員会を設置。

平成27~29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

- 将来的な地球温暖化対策につながり、エネルギー起源CO₂削減が期待できる自動車軽量化に重点を置き、自動車を構成する2~3万の部品の中から、2~3年で実現でき、CNFの特性を活かした用途(部材や部品)を提案し、CNF活用製品の性能評価や活用時のCO₂削減効果の検証を実施。

- 1) インパネ周辺の内装材：トクラス株式会社
- 2) 自動車用金属部品の樹脂代替：トヨタ車体株式会社
- 3) ドアパネルの内側や天井パネルとなる内装材：九州大学大学院農学研究院
- 4) 自動車用バッテリー：第一工業製薬株式会社

実施中

平成27~29年度セルロースナノファイバー製品製造工程の低炭素化対策の立案事業委託業務 (自動車関連最終製品の製造工程)

- CNF複合樹脂製品の製品製造工程についてCO₂排出量を評価するとともに、
- 製品製造工程のCO₂削減対策の立案を実施。

- 1) プラスチック製品の製造工程：パナソニック株式会社
- 2) 透明樹脂製品の製造工程：愛媛大学紙産業イノベーションセンター
- 3) ゴム製品の製造工程：大王製紙株式会社 (28年7月完了)

実施中



自動車部材へのセルロースナノファイバー（CNF）の活用の検討

◆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**
- ◆鋼鉄の5倍の強度、5分の1の軽さ
 - ◆低線膨張（石英ガラス並）
 - ◆可視光の波長より微細
 - ◆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



樹脂素材	内装材・外装材の既存樹脂素材は限りなく代替 <ul style="list-style-type: none"> ・PPA素材を使用する部位は限りなくCNF複合材で代替 ・薄肉化による軽量化を実現
金属素材	外板（ドア等）を代替。可能であればボディー、エンジン、構造部材へ <ul style="list-style-type: none"> ・金属部材より比重が小さいことを生かす ・強度と耐熱性を見極める必要あり
その他	タイヤ、ガラス等 <ul style="list-style-type: none"> ・タイヤをCNFを用いたカラータイヤへ ・ガラスをCNFにより強化 ・透明性を生かした部材の活用

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強化樹脂代替部品について製品活用時のCO2削減効果の評価・実証

3



NCV（Nano Cellulose Vehicle）プロジェクト

【環境省事業 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（早期社会実装に向けた導入実証）委託業務】

重点課題① 社会実装に向けたCNF軽量材料の開発及び評価・検証（各段階のCO2削減効果の評価検証）

【事業の目的】 重点課題② 自動車分野におけるCNF軽量部品の導入実証および性能評価・検証（実機搭載によるCO2削減効果の評価検証）

平成32年を目標に、CNFを活用した自動車を作るもので、メーカーと連携し、CNF複合化した樹脂材料で部品を試作し、自動車に搭載することで、活用時のCO2削減効果の評価・実証するものです。研究機関や企業等のサプライチェーンで構成される一気通貫のコンソーシアムを設立し、CNFを活用した複合樹脂～自動車部品等の一連の流れを俯瞰した各段階の性能評価、CO2削減効果の評価・検証を実施。

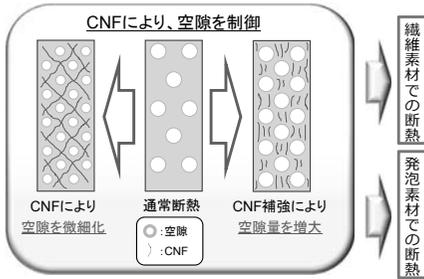
【参加研究機関・企業19機関】

京都大学、一般社団法人産業環境管理協会、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、東京農工大学、株式会社昭和丸／昭和プロダクツ株式会社、利昌工業株式会社、株式会社イノアックコーポレーション、キョーラク株式会社、三和化工株式会社、ダイキョーニシカワ株式会社、日立マクセル株式会社、株式会社セイロジャパン、株式会社デンソー、トヨタ紡織株式会社、トヨタテクノクラフト株式会社



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（早期社会実装に向けた導入実証） COOL-RUN (CO₂ Lowering by Residence Using Nano-cellulose) プロジェクト

ナノセルロース（CNF）が有するポテンシャルを活用し、住宅部品の断熱性向上 ⇒ エネルギー起源のCO₂削減



<CNFにより高断熱化を図る素材>
⇒ウレタン系断熱材、セルロース断熱材、グラスウール断熱材、無機ボード、フロア材等々

<ターゲットとする部品>

- 住宅外皮部品
 - ……外壁、天井、床、開口
- 住宅内装部品
 - ……内壁、浴室(天井、壁)



【事業の実施体制】

○先端バイオマス利用コンソーシアム

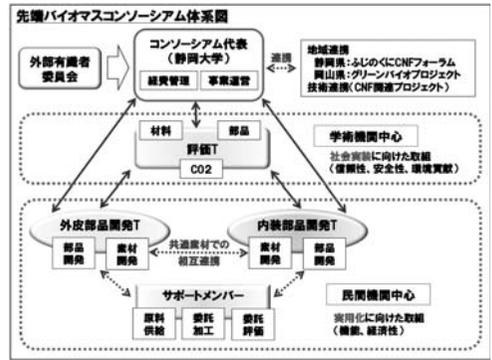
- ◆住宅部品は、使用する素材の種類、断熱以外にも求められる機能が多種多様であり、各専門分野の機関が有機的に連携したコンソーシアムを設立
⇒平成27年度地域における低炭素なCNF用途開発FS事業メンバー、住宅部素材及びCNFを含むバイオマス利活用に関する機関(11機関)

静岡大学(代表機関)、名古屋工業大学、山口大学、大阪工業大学、同志社大学、倉敷紡績、トクラス、ランデス、YKK AP、岡山県、静岡県

本プロジェクトの狙い

CNFの新たな機能を活かし、
迅速な社会実装が実現できる「現実的な部品」利用を提案

COOL-RUN ..CNFを利用した住宅でCO₂削減を目指す



セルロースナノファイバー（CNF）等の次世代素材活用推進事業

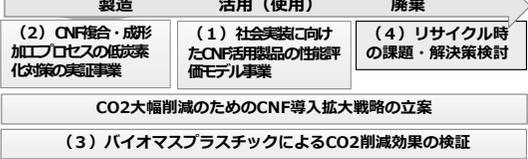
(経済産業省・農林水産省連携事業)

平成29年度予算額
3,900百万円(3,300百万円)

事業目的・概要等

- セルロースナノファイバー（CNF）は、植物由来の次世代素材であり（鋼鉄の5分の1の軽さで5倍の強度）、自動車や家電等に活用することで軽量化の効果により、エネルギー効率が向上し、地球温暖化対策に多大なる貢献が期待できる。
- 高耐熱バイオプラスチックは、耐熱性が要求される金属部材を代替することで、軽量化による効果が期待できる。
- 様々な製品等の基盤となる素材にまで立ち回り、CNFやバイオマスプラスチック等の次世代素材について、メーカー等と連携し、実機にCNF製品を搭載して削減効果検証、複合・成形加工プロセスの低炭素化の検証、リサイクル時の課題・解決策検討等を行い、早期社会実装を推進する。
- 社会実装にむけて、自動車、家電、住宅・建材等の各分野においてモデル事業を実施し、CO₂削減効果の評価・検証、関連する課題の解決策について実証を行う。

イメージ



背景・目的

- 社会実装に向けたCNF活用製品の性能評価モデル事業**
国内事業規模が大きく、CO₂削減ポテンシャルの大きい自動車（内装、外板等）、家電（送風ファン等）、住宅・建材（窓枠、断熱材、構造材等）、再エネ（風力ブレード等）、業務・産業機械等（空調ブレード等）においてメーカーと連携し、CNF複合樹脂等の用途開発を実施するとともに、社会実装にむけて実機にCNF製品を搭載し活用時のCO₂削減効果の評価・検証する。
- CNF複合・成形加工プロセスの低炭素化対策の実証事業**
CNF樹脂複合材（材料）を製造する段階でのCO₂排出量を評価し、その削減対策を実証する（乾式製法）。CNF樹脂複合材（材料）を、部材・製品へと成形する段階でのCO₂排出量を評価し、その削減対策を実証する。
- バイオマスプラスチックによるCO₂削減効果の検証**
耐熱性が要求される各種機械製品について、金属部材等を、高耐熱バイオマスプラスチックにより代替することの実現可能性及びCO₂削減効果を検証する（自動車エンジン周りの部材、家電、業務・産業機械の部材等）。
- リサイクル時の課題・解決策検討の実証事業**
CNF樹脂複合材（材料）を製造する段階での易リサイクル性、リサイクル材料の性能評価等を行い、解決策について実証する。

事業スキーム

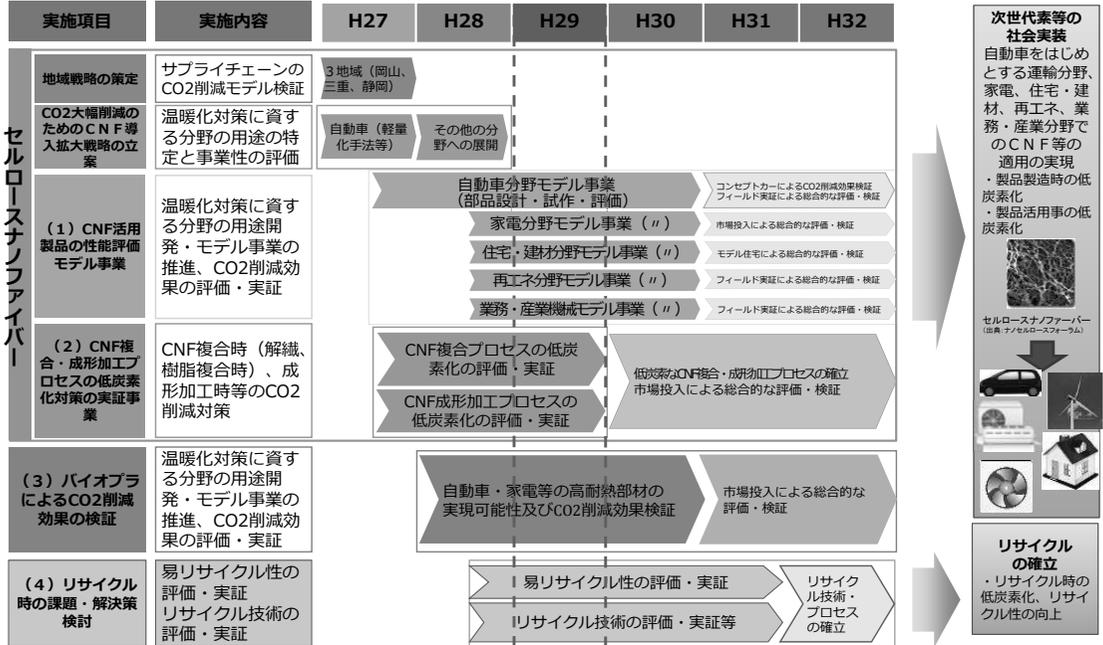
実施期間：平成27～32年度
委託対象：民間団体等

期待される効果

「CNF、バイオマスプラスチック等の次世代素材の社会実装」による大幅な省CO₂など大胆な低炭素化の推進
(自動車の車体の10%軽量化等)

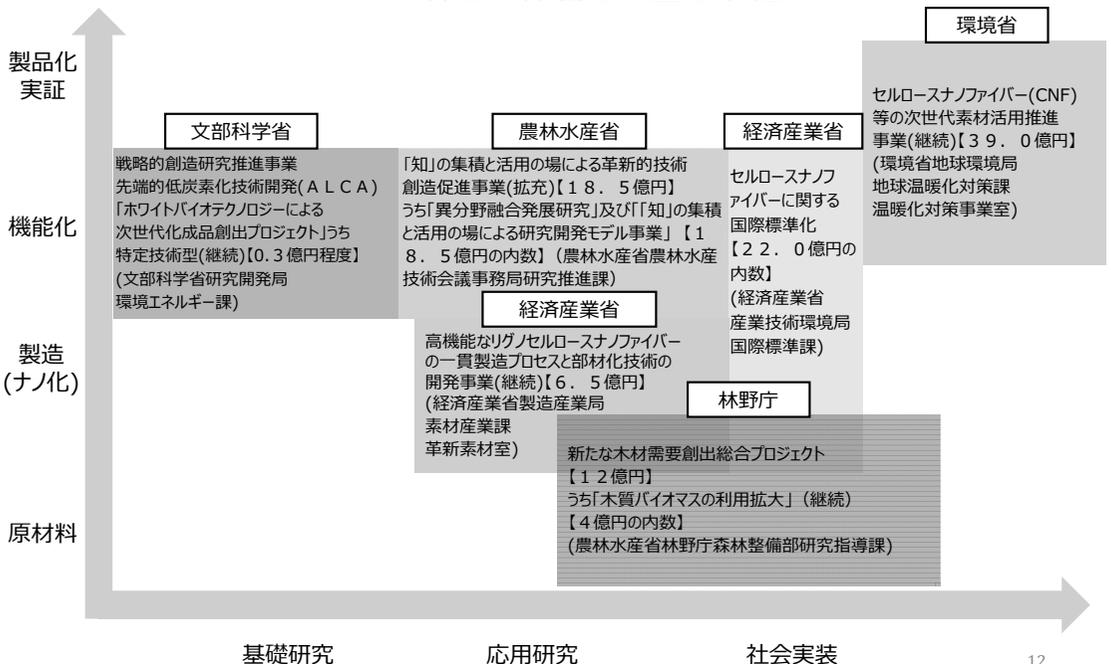
CNF等の温暖化対策に資する次世代素材の社会実装スケジュール

「低炭素・資源循環・自然共生社会」の実現に向けて、中長期的なエネルギー起源二酸化炭素排出削減に資するCNF等の次世代素材のCO2削減効果の評価・実証、リサイクル時の課題・解決策にむけた対策技術の評価・実証を行う。



CNFに係る関係省庁の主な取組

【 】内は29年度概算決定



「四国 CNF プラットフォームの
活動状況について」

愛媛大学紙産業イノベーションセンター

内村 浩美氏

2017年3月13日
Nanocellulose
Symposium 2017

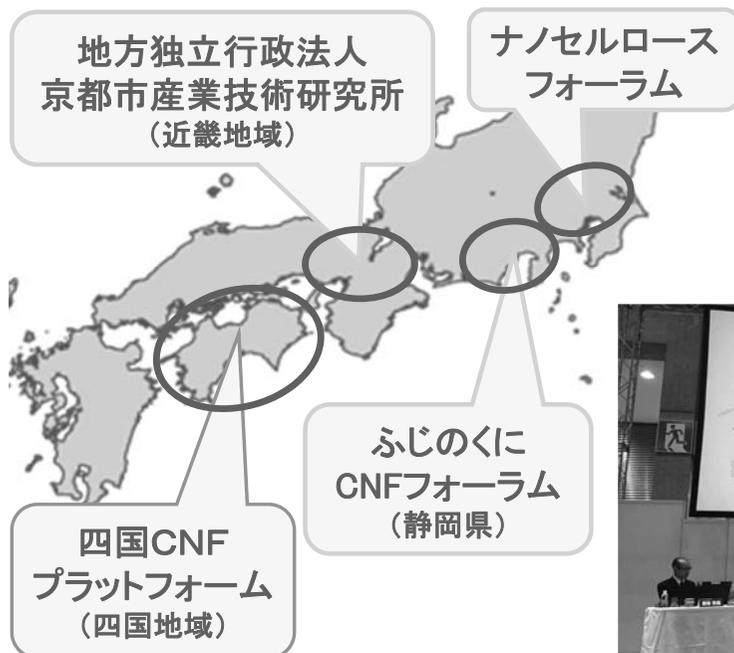
四国CNFプラットフォームの 活動状況について

愛媛大学
紙産業イノベーションセンター
内村 浩美



CNF地域拠点連携協定

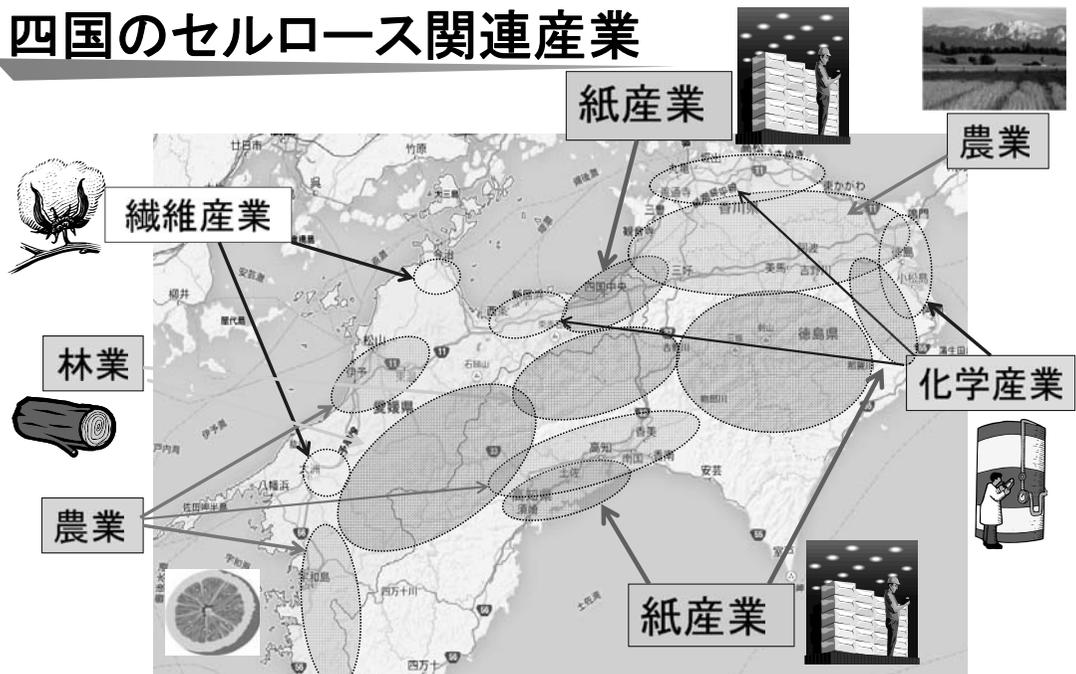
(H28.12.8 締結)



報告内容

1. 四国CNFプラットフォーム
設立の背景
2. 四国CNFプラットフォーム
の活動内容

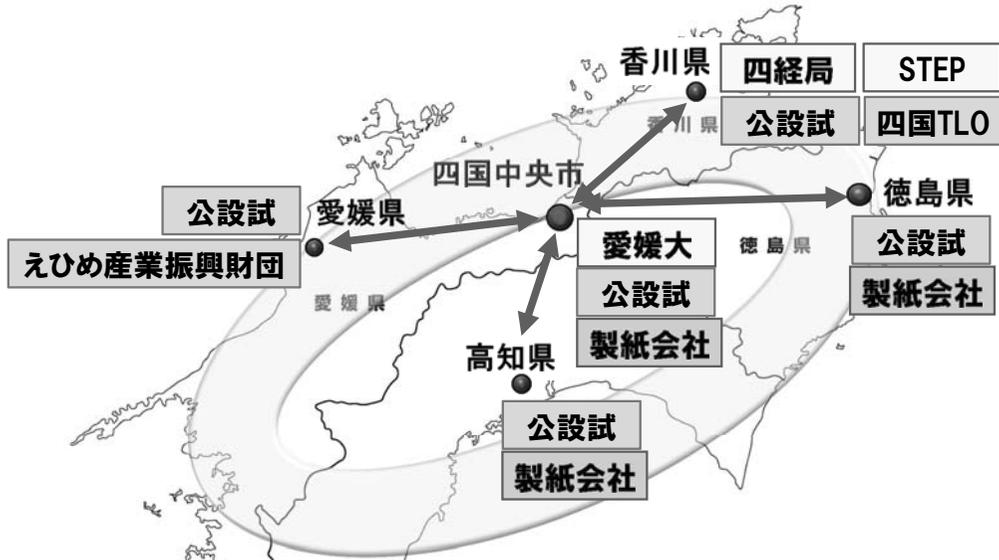
四国のセルロース関連産業



2014年 四国地域にCNF拠点創出の相談あり

四国はCNF拠点を創出できる可能性があるのか？

四国地域のCNF研究連携体制



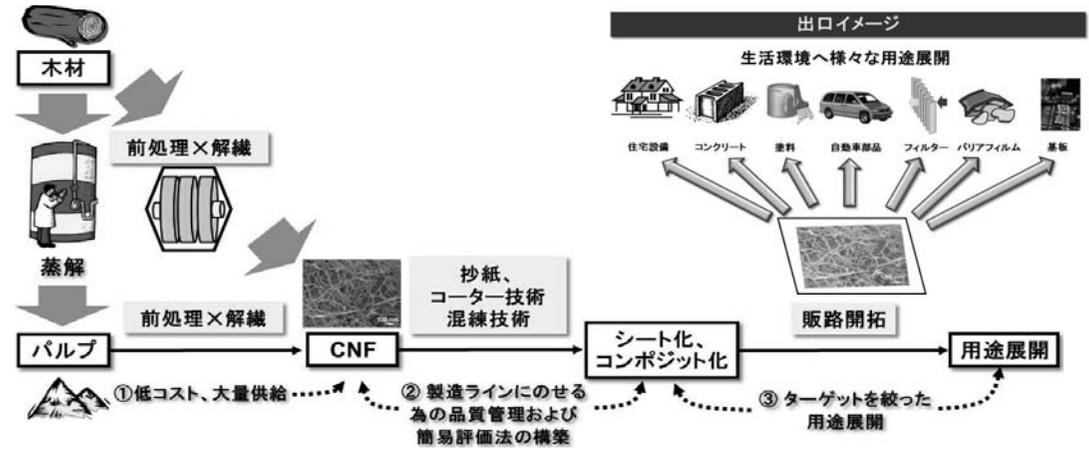
四国内でCNFの研究連携体制が整えば、CNF拠点を創出できる可能性があると判断。

四国セルロースナノファイバー構想



目的：CNF早期実用化に向けて、低コスト、大量供給型CNF製造法を確立するとともに、そのCNFの特性を活かし、地域産業に適した用途展開を図る。

- ＜本提案の特徴＞ ～川上から川下までの一貫システム～
- ①低コスト、大量供給型CNF製造 ⇒ 産業ベース
 - ②製造ラインにのせる為の品質管理、簡易評価法の構築 ⇒ スケールアップ
 - ③ターゲットを絞った用途開発 ⇒ 実用化

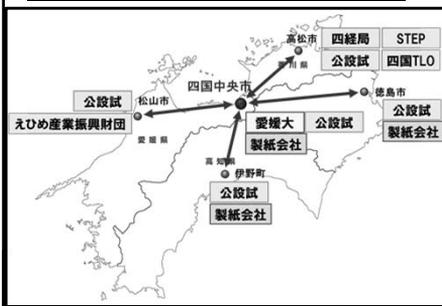


四国CNF構想の連携体制

実現体制のイメージ図



製紙パルプ利用CNF拠点



地域産業に合わせたターゲット

高機能品(例)

- ◆フィルム・機能紙
⇒バリアフィルム、フィルター
- ◆電子部品
⇒プリント基板、デバイス部品

- ◆技術交流
- ◆原料供給



四国CNF構想の実現に向けて



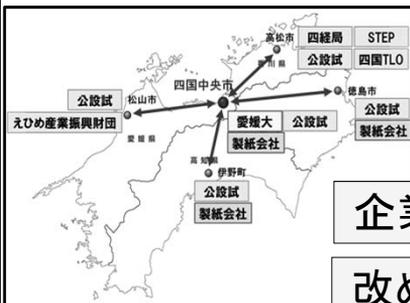
◆技術支援体制の構築

- ・愛媛大学/製紙会社/
公設試の連携

◆実用化モデルの提示(実現)

四国の地の利を活かして...

- ・用途を拡げる
- ・ターゲットの抽出
⇒ 製紙商流を利用したバリアフィルム



企業さんの声 ⇒ CNFとは？

改めて、CNF活用セミナーを企画

四国CNF活用セミナー

- ・11月11日 in 高知
- ・11月13日 in 愛媛
- ・11月20日 in 徳島
- ・12月 8日 in 香川

CNF & 試作品を
・見てもらう
・触ってもらう
・匂ってもらう
(体感型セミナー)

四国地方産業競争力協議会 連携プロジェクト「高性能素材関連産業創出事業プロジェクト」

今話題の素材セルロースナノファイバー (CNF) を新製品に活かしたい企業の皆さまへ！

四国CNF活用セミナー in 徳島

森林資源を原料としたバイオマス素材として注目されているセルロースナノファイバー (以下CNF) について、特性を知り、用途展開を考えるためのセミナーです。

CNF は植物を構成する繊維をナノレベルまで細かくほぐすことで生まれる最先端のバイオマス素材で、植物繊維由来であることから生産・廃棄に関する環境負荷が小さく、軽量・高強度で、熱膨張が小さく、酸素などのガスバリア性が高いなど、優れた特性を持っています。近年低価格化も進みつつあることから、実用化が近づいております。

1. 日 時 平成27年11月20日(金) 13:20～16:30

(交流会終了17:30)

2. 場 所 徳島県立工業技術センター (住所:徳島県徳島市雑賀町西開11-2)

3. プログラム

- ・基調講演 「CNFが切り開く、製造業の新たな可能性」
京都大学 生存圏研究所 生物機能材料分野 教授 矢野 浩之 氏
- ・企業の取組発表 「CNFの製造技術と応用展開」
王子ホールディングス(株) デvelopメントセンター 上級研究員 三上 英一 氏
- ・特別講演 「CNF用途展開の可能性と四国CNF構想」
愛媛大学 紙産業イノベーションセンター センター長 内村 浩美 氏
- ・交流会 (参加希望者のみ: 会費500円当日現金します)
CNFに関心があり、情報交換や相談を希望される方のご参加をお待ちしております。

※当日、会場後方にCNF展示ブースを設置しますので、実物を見て頂くことができます。

4. 定 員 50名 (定員になり次第締め切りですので、お早めにお申し込み下さい)

5. 参加費 無料 (交流会参加時は会費500円)

6. 申込み方法

参加申込書にご記入のうえ、FAX又は電子メールにてお申し込み願います。

主催: 経済産業省四国経済産業局、徳島県、(一財)四国産業・技術振興センター

共催: 経済産業省近畿経済産業局、経済産業省中国経済産業局、香川県、愛媛県、高知県

協力: 愛媛大学紙産業イノベーションセンター、「四国は紙国」運営委員会、(株)阿波銀行、(株)徳島銀行、王子ホールディングス(株)、大王製紙(株)、モリマシナリー(株)、(株)スギノマシン

■お問い合わせ先

〒760-0033 香川県高松市丸の内2番5号

一般財団法人四国産業・技術振興センター 産業振興部 成瀬・川越

TEL: 087-851-7082 FAX: 087-851-7027 E-mail: step@tri-step.or.jp

四国CNF活用セミナー in 高知
H27.11.11開催 84名参加)



四国CNF活用セミナー in 愛媛
(H27.11.13開催 167名参加)



四国CNF活用セミナー in 徳島
(H27.11.20開催 107名参加)



四国CNF活用セミナー in 香川
(H27.12.8開催 102名参加)



四国CNF活用セミナー アンケート結果

会場	アンケート回答数	CNFに関する関心					CNF商品開発支援希望（4個まで選択）											四国CNFの集いの必要性		
		取組中	取組みたい	情報収集	わからない	興味無い	四経局に相談希望？	セミナーの開催	メルマガなどの情報提供	技術相談等のできる窓口相談	専門家の派遣	実験や試作のできる設備貸出	専門的な勉強会・実習の開催	研究者とのマッチング	協業可能な企業とのマッチング	CNFサンプルの提供	補助金	参加したい	わからない	参加しない
高知	44	38	45	156	0	1	18	128	40	74	17	73	74	66	77	98	74	123	106	4
愛媛	95	15%	18%	62%	4%	0%	7%	51%	16%	29%	7%	29%	29%	26%	31%	39%	29%	49%	42%	2%
徳島	63																			
香川	49																			
合計	251	38	45	156	0	1	18	128	40	74	17	73	74	66	77	98	74	123	106	4
	比率	15%	18%	62%	4%	0%	7%	51%	16%	29%	7%	29%	29%	26%	31%	39%	29%	49%	42%	2%

各社における製品開発への寄与
四国地域の産業活性化を目指す

四国CNFプラットフォームを設立

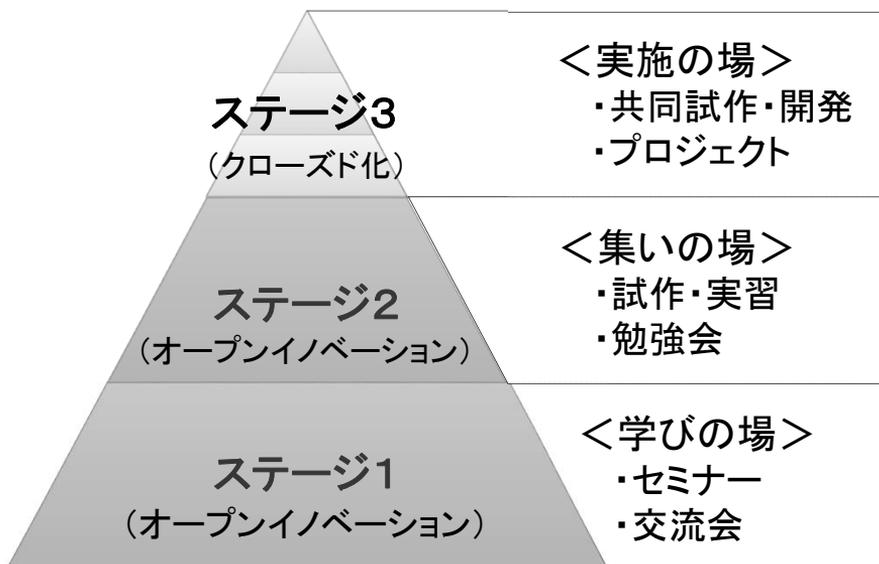
報告内容

1. 四国CNFプラットフォーム
設立の背景
2. 四国CNFプラットフォーム
の活動内容
(H28.5.10 キックオフ)

四国CNF活用セミナー アンケート結果

- ・CNFセミナーの開催
 - ・CNFサンプルの提供
 - ・専門的な「勉強会」
 - ・体験・実習の開催
 - ・実験や試作できる設備貸出
 - ・協業可能な企業・研究者とのマッチング
 - ・共同試作・開発
 - ・補助金(製品化・事業化?)
- 学ぶ
- 試作・体験
- 実施

四国CNFプラットフォーム事業構成



ステージ1：セミナー&交流会

第1回技術セミナー(H28年8月4日(木) in 高松)

- ①講演：キチンナノファイバーの製造とヘルスケア効果
講師：鳥取大学 伊福准教授
- ②講演：CNFのゴム用補強剤への応用について
講師：兵庫県立工業技術センター 長谷上席研究員
- ③講演：セルロースナノファイバーの製造と用途開発
講師：モリマシナリー(株) 山本室長

第2回技術セミナー(H28年11月14日(月) in 四国中央)

- ①講演：TEMPO酸化CNFの基本特性と応用展開
講師：東京大学 齋藤准教授
- ②講演：樹脂混練プロセスにおいて解繊されたCNF/
熱可塑性樹脂複合材料の特性
講師：京都産業技術研究所 仙波研究副主幹

ステージ2：試作&実習

CNF作製実習(H28年9月5～9日 愛媛大学で開催)

パルプ ⇒ CNF作製工程の体験実習

試料：木材パルプ

内容：磨砕処理(グラインダー)



CNF概要説明
の様子

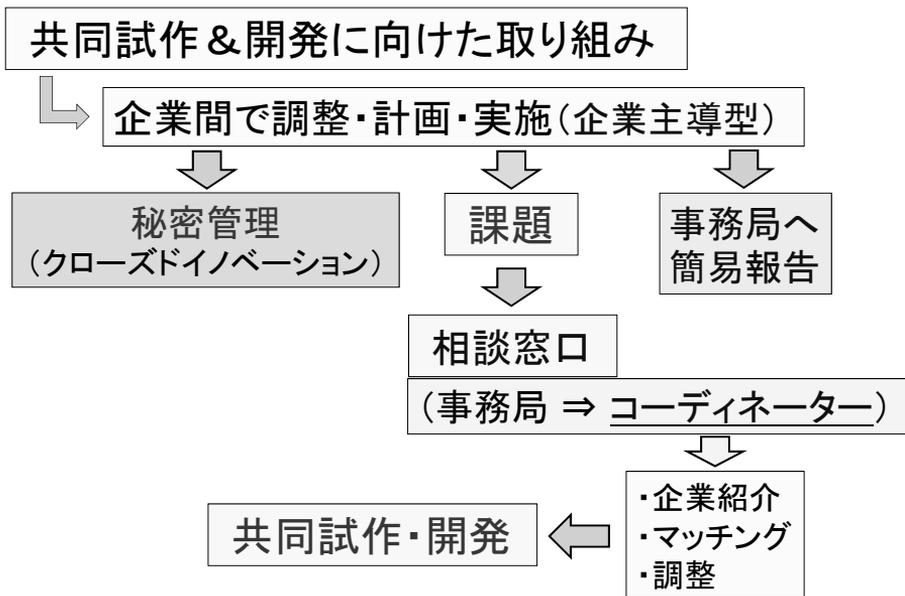


CNF作製実習
の様子

ステージ2：実習&勉強会

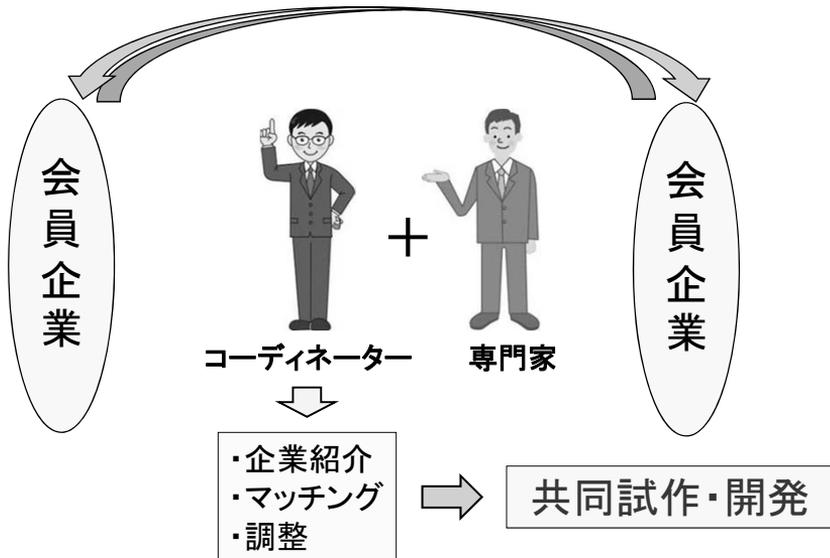
10:00~10:15	実習の概要説明(実習項目と流れ) 自己紹介
10:15~11:10	CNF概要説明 (CNFの特性と用途展開の可能性)
11:10~11:30	機器の操作法と安全に関する説明 (座学と現場説明)
(11:30~12:30 昼休憩)	
12:30~15:40	CNF作製実習
13:30~15:40	観察・評価法体験
15:40~16:20	機器洗浄、装置構造、と石、クリアランス等
16:20~16:30	実習まとめ、質疑応答
16:30	終了・解散

ステージ3：共同試作・開発

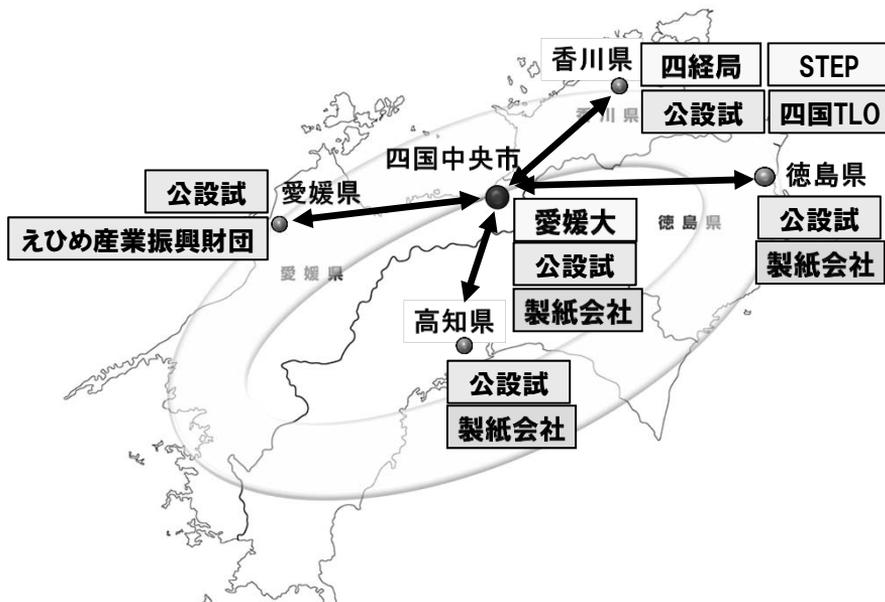


ステージ3：共同試作・開発

コーディネーターが会員企業と調整



四国CNFプラットフォーム連携体制





～新たな地域産業の創出～



夢の新素材『セルロースナノファイバー（CNF）』

四国CNFプラットフォーム

四国CNFプラットフォーム



ご清聴ありがとうございました

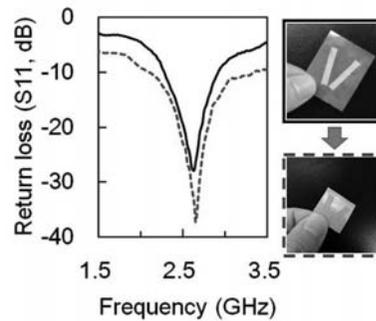
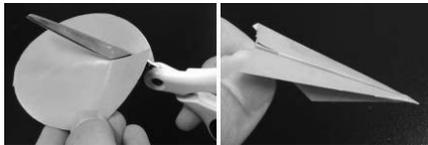
「エレクトロニクス用途に
おける異分野連携事例」

大阪大学産業科学研究所

能木 雅也氏

エレクトロニクス用途における 異分野連携事例

阪大産研 セルロースナノファイバー研究分野
能木雅也 (のぎまさや)
<http://www.nogimasaya.com>



2017年3月9日 25分(質疑応答含む)
Nanocellulose Symposium 2017/第337回生存圏シンポジウム
「CNF材料開発は異分野連携で」

紙の歴史を変えた

紀元前2,000年
パピルス



15mm
植物繊維

200年
紙の発明



15μm
植物繊維

2009
透明な紙

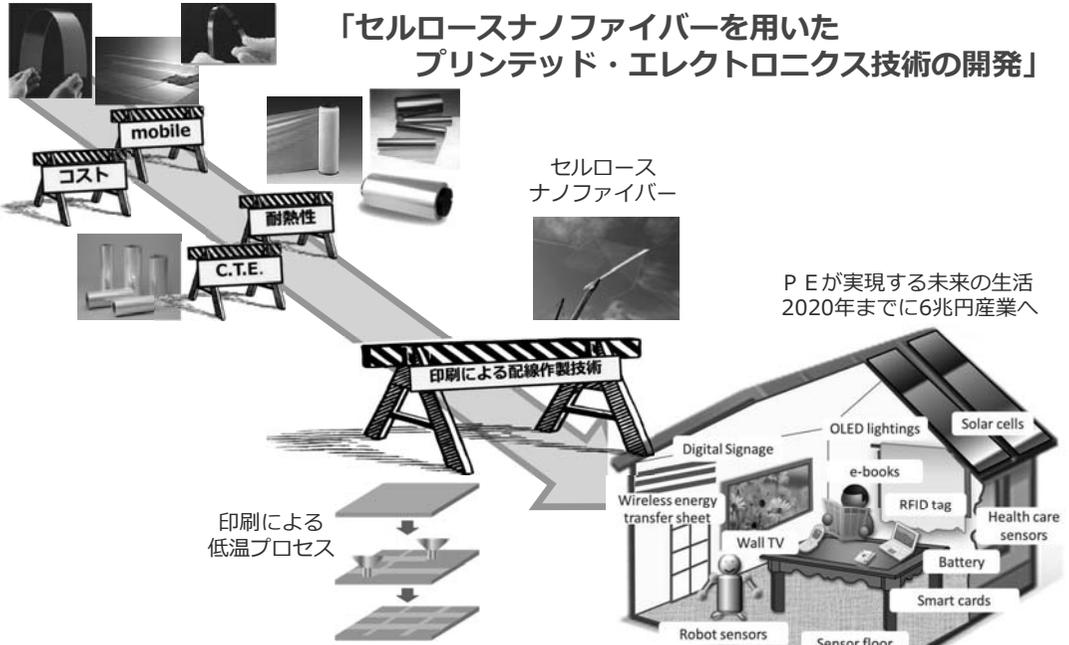


15nm
植物繊維

デバイスの歴史も変える！

紙のうえに、デバイスを作ろう！！

3/16



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

進化する紙：ペーパーデバイスに向けて4/16

Metal wire
0.7 mm Φ

Paper memory
Sci. Rep. 2014

Memory storage

Power supply

Paper solar cell
Sci. Rep. 2015

Paper transistor
Adv. Fuc. Mater. 2014

Antenna
Adv. Mater. 2014
Nanoscale 2013

Wireless communication

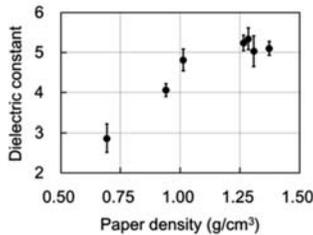
Conductive lines
Nanoscale 2013
ACS Appl. Inter. 2015

Transparent & conductive paper
NPG Asia 2014
Sci. Rep. 2015

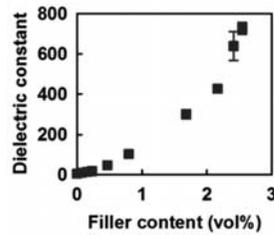
高誘電率基板 with 銀ナノワイヤ

5/16

紙の高密度化→誘電率5~6 (★)



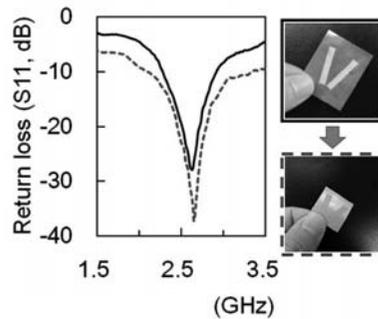
銀ナノワイヤ添加→誘電率700以上 (★★★)



はさみで切れる、折り畳める高誘電率材料



アンテナの長さを半分にしても、高周波信号が送受信可能。

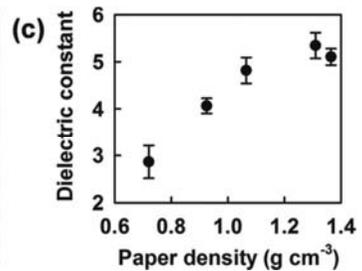
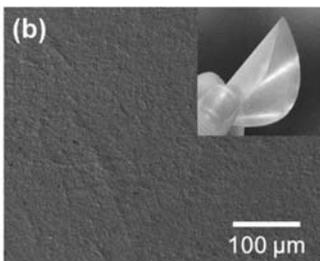
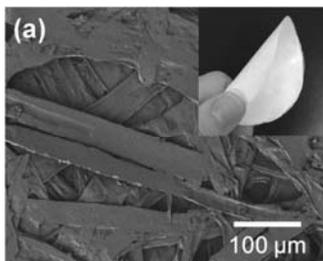


デバイスの小型化や薄膜化、さらにはリーク電流の大幅な削減による省エネデバイスを実現できる。

T. Inui, H. Koga*, M. Nogi* *et al.*, *Advanced Materials* (2014)
 "Miniaturized flexible antenna printed on high dielectric constant nanopaper composite"

【高誘電率化 part1】 高密度化

6/16

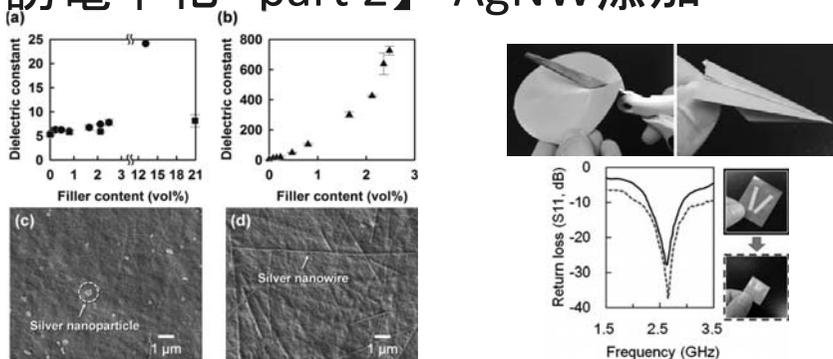


	k (at 1.1GHz)
Common plastics	2-4
Pulp paper (density 0.8 g/cm³)	2.9
Nanopaper (density 1.3-1.4 g/cm³)	5-6

○パルプペーパーは、PETフィルムと同等の誘電率

○高密度化(透明な紙)によって、高誘電率性が発現

T. Inui, M. Nogi *et al.*, *Adv. Mater.* **27** 1112-1116 (2014)



	<i>k</i> (at 1.1GHz)
Common plastics	2-4
Pulp paper (density 0.8 g/cm ³)	2.9
Nanopaper (density 1.3-1.4 g/cm³)	5-6
PVDF	8-9 ← the best in polymers
Nanopaper with AgNWs (2.5vol%)	727 ← ← NEW RECORDS!!

T. Inui, M. Nogi *et al*, Adv. Mater. **27** 1112-1116 (2014)

高誘電率ナノペーパーの開発ヒストリー

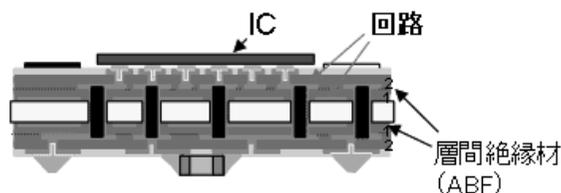
高誘電率材料に関する情報 part 1

9/16

層間絶縁材料「ABFフィルム」 (Ajinomoto Build-up Film)



ABF



CPU断面図

味の素ファインテクノHPより

ABFは絶縁性が高いため、回路の線幅を細くすることが可能。

熱による体積変化が小さい。(熱膨張率50-150ppm)

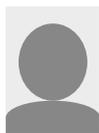
従来は液状であったものをフィルム化できたため、作業性が向上。

当時の能木メモより(情報確度、保証せず)

2010年頃

某電子メーカー

外国人研究者との会話より



アンテナ研究のアドバイス

10/16



明星大学 名誉教授

大塚寛治先生

印刷アンテナに関する共同研究

(2011年頃より)

34年間、(株)日立製作所半導体事業部とコンピュータ事業部に所属し、半導体の草分けとコンピュータの草分けを経験、初期は半導体デバイスを手がけていたが、その後は材料、部品開発、サブシステム開発を行ってきた。半導体デバイス、その製造プロセス、パッケージ技術、コンピュータシステムハードウェア、実装技術、電子回路技術などあらゆる部門を経験し源流からシステムまでを概括できる知識を得ている。最近の研究はGHz帯高速デジタル信号処理の研究を主としているが、かつての材料化学的な知識を加えた教育指導も行っている。

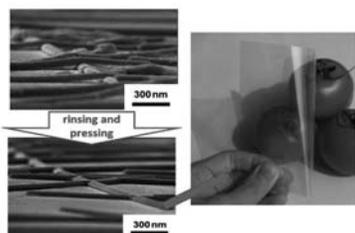
参加学会: IEEE、American Chemical Society、IMAPS、電子通信情報学会、応用物理学会、エレクトロニクス実装学会、日本化学会

エスベック技術情報HPより

<http://www.test-navi.com/jp/report/058.php>

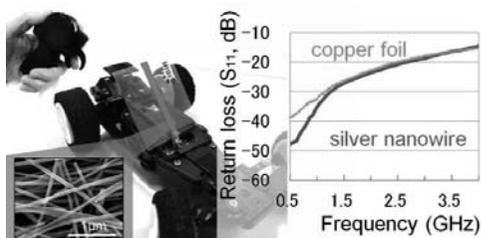
2010-2012年頃： 印刷デバイス開発に注力

11/16



AgNW透明導電膜

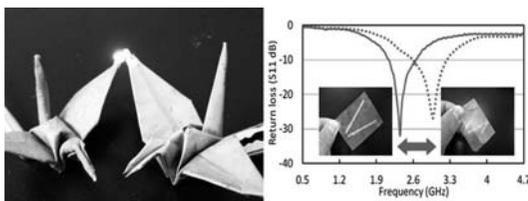
Tokuno et al. Nano Research (2011)



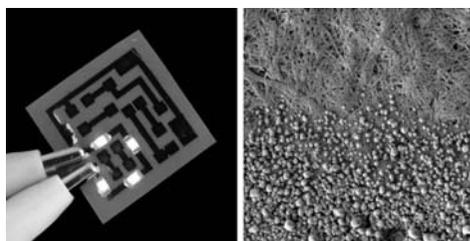
AgNW配線のアンテナ応用 Komoda et al. Nanoscale(2012) 大塚先生と共著

2012年-： CNFと印刷デバイスの融合に成功

12/16



AgNW+ナノペーパーアンテナ Nogi et al. Nanoscale (2013)



ナノペーパーへ印刷配線 Hsieh et al. Nanoscale(2013)

アンテナ基板の比誘電率が10倍になると、
アンテナ導体の長さを1/10?に短縮できる。

high-K材料

比誘電率が大きい材料: MAX

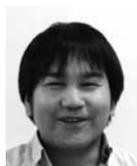
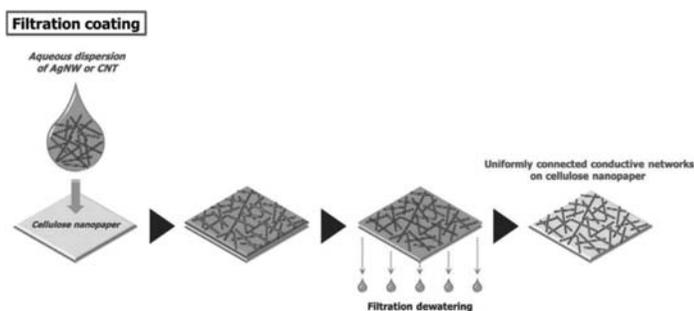
チタン酸バリウムBaTiO₃: 比誘電率1,000

シアノエチルプルラン: 比誘電率18、30

当時の能木メモより(情報確度、保証せず)

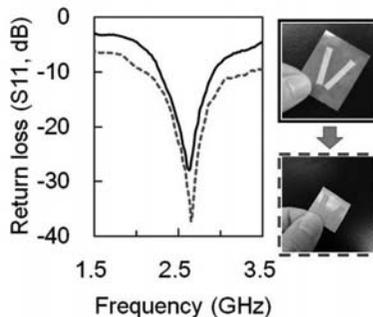


2011年頃
明星大
大塚先生との会話より



阪大産研 古賀大尚
2012年よりメンバー

2013年- : 15/16 AgNWを添加して、高誘電率ナノペーパー基板



Special thanks

菰田夏樹

阪大産研 博士学生 (2012年度卒業)

まとめ : 異分野連携の秘訣

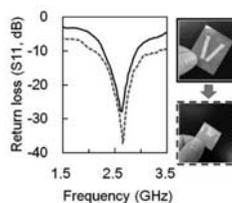
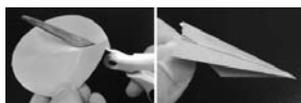
16/16



点滴穿石



枠組



「京都プロセスの概要と改善について」

京都大学生存圏研究所

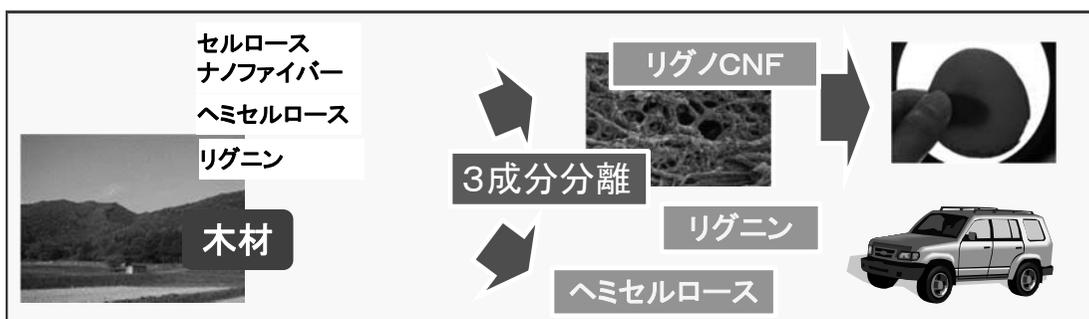
矢野 浩之氏

NEDO: 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 一貫製造プロセス“京都プロセス”の開発

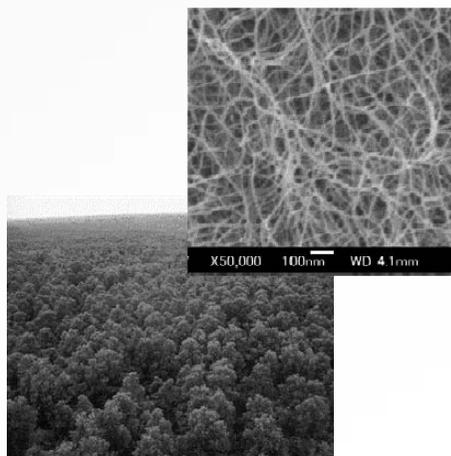
プロジェクトメンバー: 京都大学、王子ホールディングス(株)
日本製紙(株)、星光PMC(株)、(地独)京都市産業技術研究所

代表者 京都大学生存圏研究所 矢野浩之



木質の本質: セルロースナノファイバー(CNF)

- 全ての植物細胞の基本骨格物質
- 1兆トンの蓄積(埋蔵石油資源の6倍)・持続型資源
- 高性能グリーンナノファイバー
 - 伸びきり鎖微結晶ポリマー
 - 幅: 10-20nm, 長さ1 μ m以上
 - 軽量: 1.5g/cm³
 - 高弾性: 140GPa、高強度: 3GPa
(鋼鉄の8倍の強度)
 - 低線熱膨張: 0.1ppm/k (長さ方向)
(石英ガラス相当)
 - 弾性率不変: -200 $^{\circ}$ C~+200 $^{\circ}$ C
 - 高熱伝導性: ガラス相当



構造用途への期待： 日本の得意な技術で新たな市場を開拓

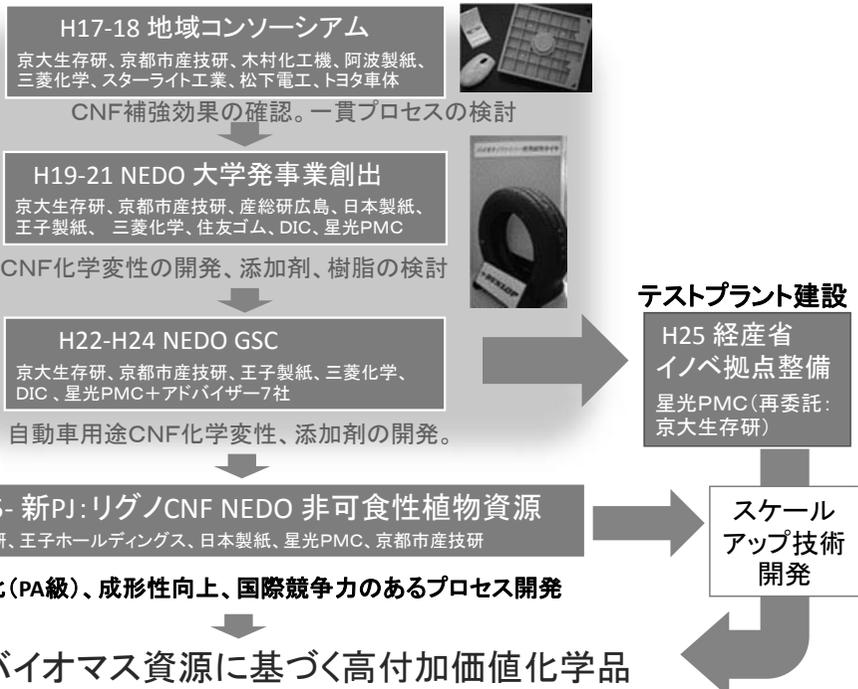
• 世界のプラスチック生産量 2.65億トン

2010年の主要国・地域の樹脂別生産量

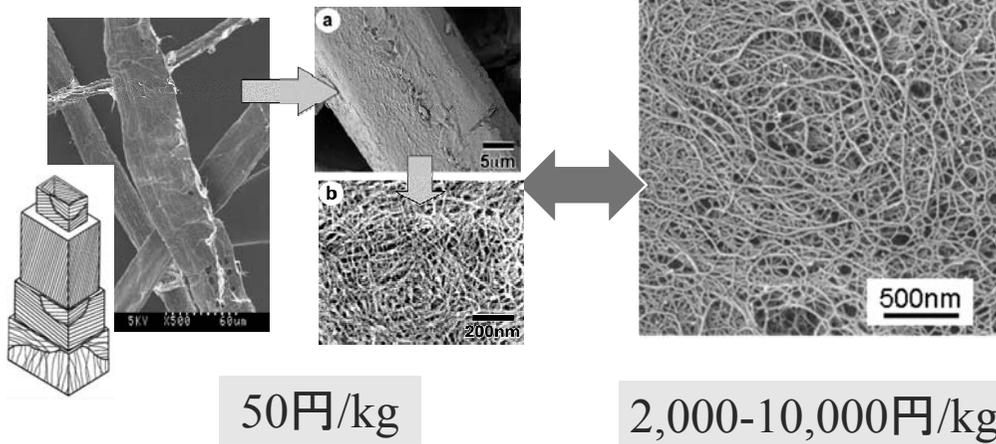
	アメリカ	中国	西欧*	日本	韓国	台湾
低密度ポリエチレン	9,312	9,857	7,900	1,948	2,078	103
高密度ポリエチレン	7,660		5,550	1,015	2,028	544
ポリプロピレン	7,826	9,167	8,800	2,709	3,806	1,215
ポリスチレン	2,293	-	3,700	822	1,037	845
塩化ビニル樹脂	6,358	11,300	5,550	1,749	1,404	1,432
その他	13,184	13,283	14,900	3,999	2,675	2,192
合計	46,633	43,607	46,400	12,242	13,028	6,331

単位：1,000トン

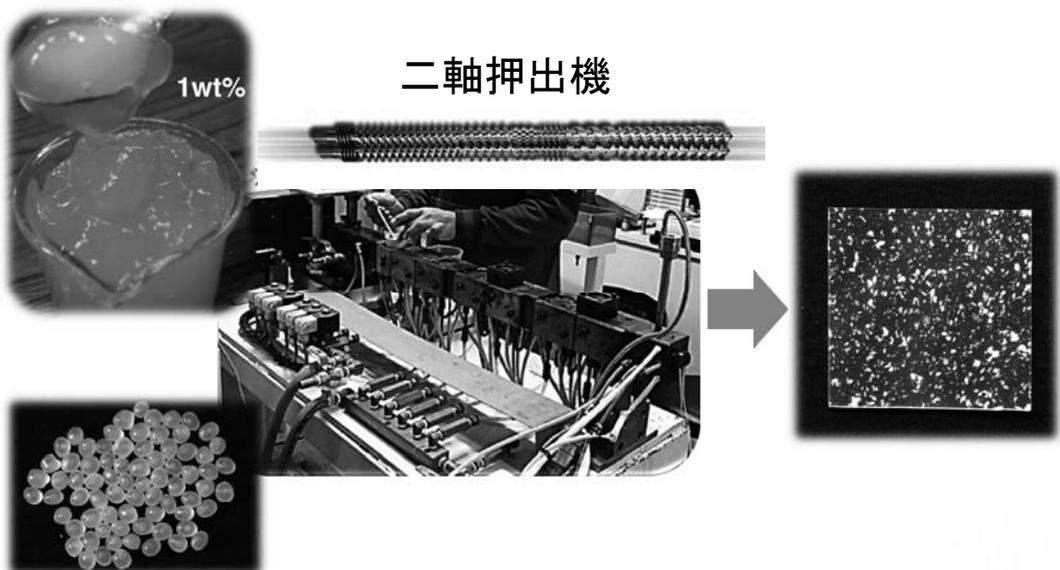
2.65億トンの5%をセルロースナノファイバーに置き換える：1300万トン
1000円/kg とすると13兆円の市場



実用化に向けた課題 その1 コスト/パフォーマンス



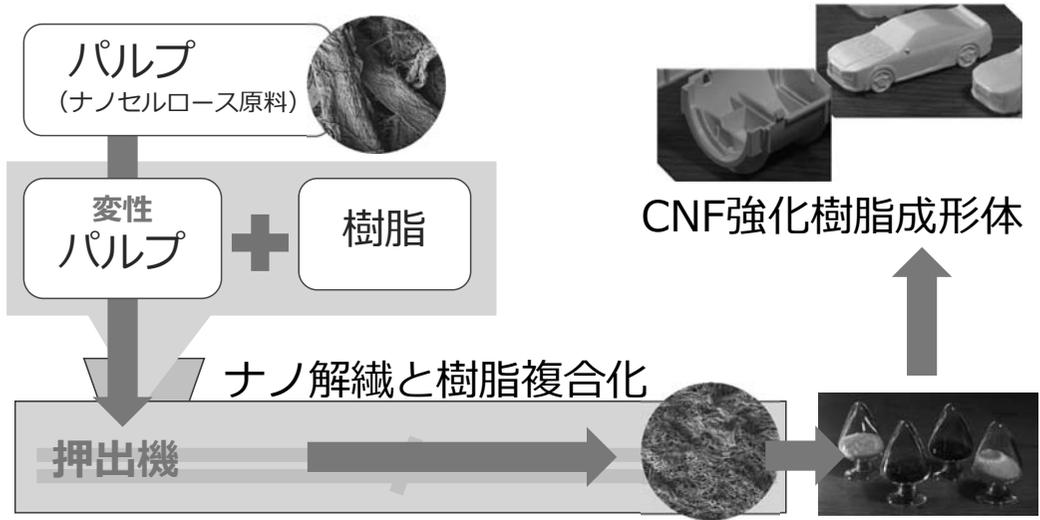
実用化に向けた課題 その2 混ぜると雪国



『パルプ直接混練法』“京都プロセス”

繊維のナノ化と高融点樹脂への均一分散を同時に達成。

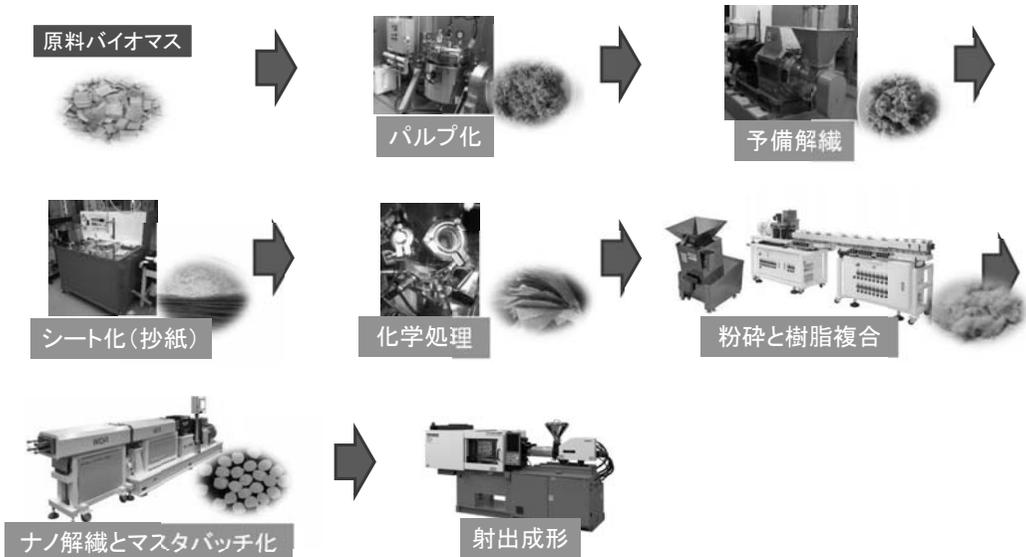
➡ 高機能化と製造コストの大幅削減！



京都プロセス



リグノCNF強化樹脂材料の一貫製造



京大生存研に設置したテストプラント(最大製造能力:5t/年)



平成28年度から、
企業・公的研究機関にサンプル提供

提供するのは、

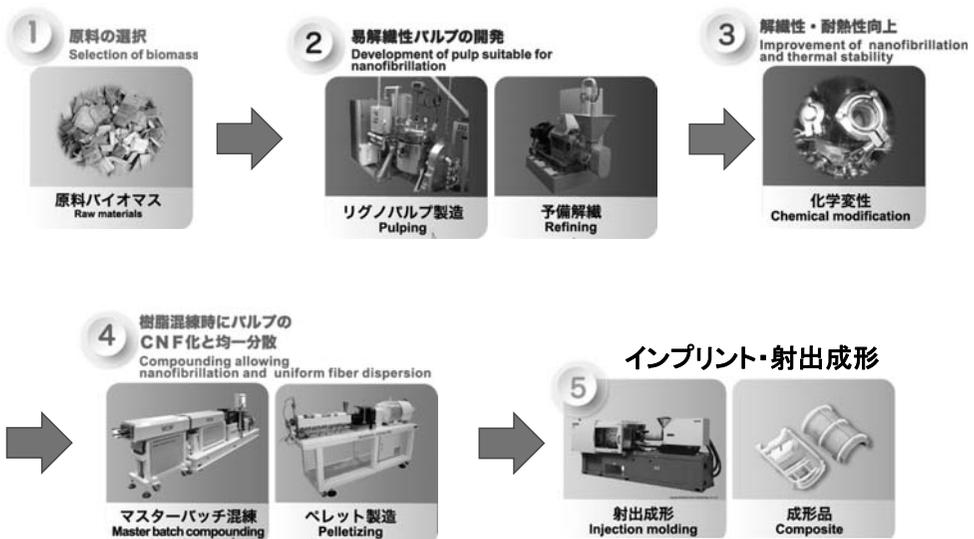
- ①変性パルプ
- ②変性パルプ/樹脂ブレンド品
- ③ 変性CNF複合樹脂マスターバッチ
- ④変性CNF複合樹脂ペレット



- ◆ベンチスケールおよび本プラント建設に向けた製造技術開発
- ◆サンプル提供、評価による材料開発、用途開発が促進され、社会実装に向けた実用化開発が加速

大型産業資材に向けた第一歩！

京都プロセスの改善

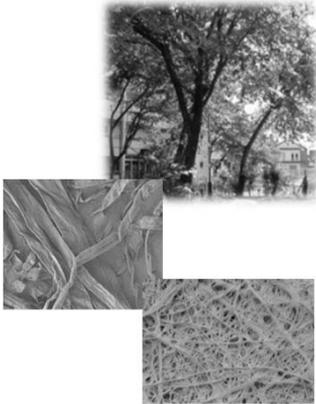


「CNF 強化材料における木質原料依存性」

日本製紙（株）

伊達 隆氏

CNF強化材料における木質原料依存性



日本製紙株式会社 伊達 隆
 王子ホールディングス株式会社
 岩崎裕次

京都プロセス

変性リグノセルロースナノファイバー・樹脂コンポジットの一貫製造プロセス

一京都プロセス

Development of the continuous production process
 "Kyoto Process" of CNF reinforced plastics



約2年半かけて京都プロセスが完成したので、
 当初の目的であった原料検討に着手できるようになった。

原料樹種の検討

検討した原料樹種

	樹種	繊維の特徴		スギ(針葉樹)	ユーカリ(広葉樹)
					
針葉樹	アカマツ	太い 長い	50um 3~5mm		
	スギ				
	ヒノキ				
	トドマツ				
広葉樹	アカシア・マンギューム	細かい 短い	20um 1~2mm		
	ユーカリ・グロブラス				
	ヤナギ				
草本類	イナワラ	非常に細い	(15um)		
	モウソウチク	短い	(1.8mm)		

千切れにくく解繊しやすいパルプを作る
⇒ 温和な条件でのパルプ化、効率的なリグニン除去

3

原料樹種の検討

蒸解条件とパルプの成分、重合度、繊維長、繊維幅

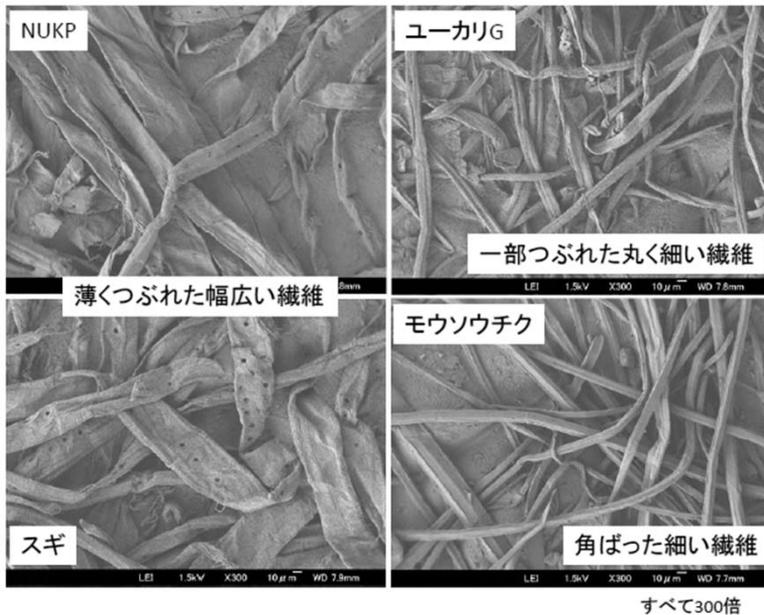
樹種	蒸解条件 薬液、温度-時間	セルロース (%)	ヘミセル ロース (%)	リグニン (%)	重合度 (DP)	繊維長 (mm)	繊維幅 (μm)	
針葉樹	アカマツ	KP+AQ, 160-1	81	14	5	1095	2.119	33.6
	スギ	KP+AQ, 160-2	83	11	6	897	1.413	23.2
	ヒノキ	KP+AQ, 160-2	82	9	9	955	1.582	25.5
	トドマツ	KP+AQ, 160-1	82	9	9	882		
広葉樹	ユーカリ-G	KP+AQ, 150-3	82	17	1.2	977	0.704	17.9
	アカシア	KP+AQ, 145-2	77	17	6	946	0.728	18.5
	ヤナギ	KP+AQ, 145-2	78	20	3	1081	0.526	17.4
草本	タケ	KP+AQ, 150-3	76	21	2.4	1055	1.291	19.9
	イナワラ	NaOH, 120-1	73	18	9.4	888		

※ KP: NaOH + Na₂S、AQ: Anthraquinone

※ 重合度: NBKP 866
NUKP 1040

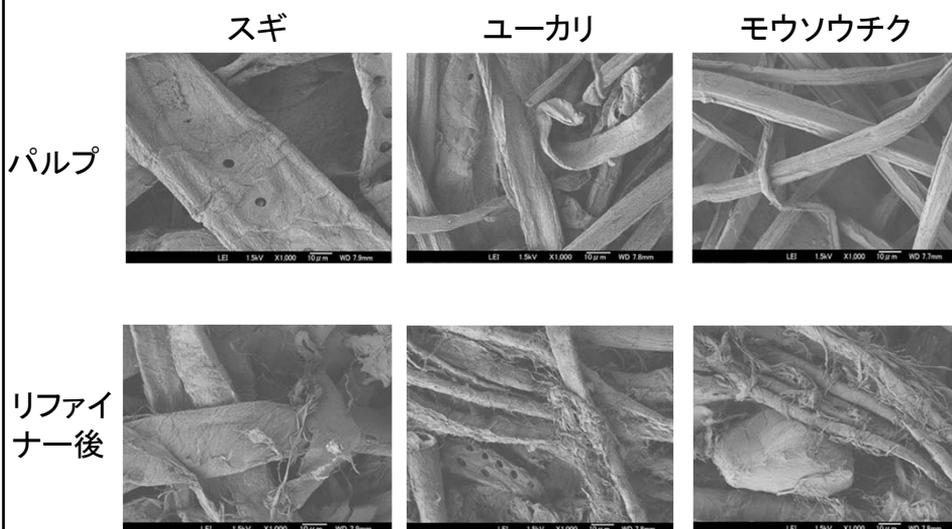
4

原料パルプのSEM写真



5

原料パルプのSEM写真



6

京都プロセス

変性リグノセルロースナノファイバー・樹脂コンポジットの一貫製造プロセス

一京都プロセス

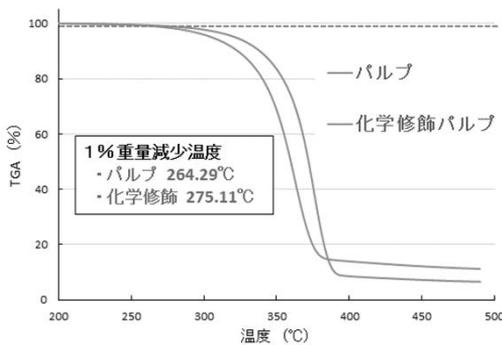
Development of the continuous production process "Kyoto Process" of CNF reinforced plastics



製造したパルプを使って、化学修飾、樹脂との混練を行って成形体を作成し、品質評価・分析を行った。PA6樹脂の結果について発表する。

化学修飾パルプの耐熱性(TGA)

・スギパルプのTGA測定データ

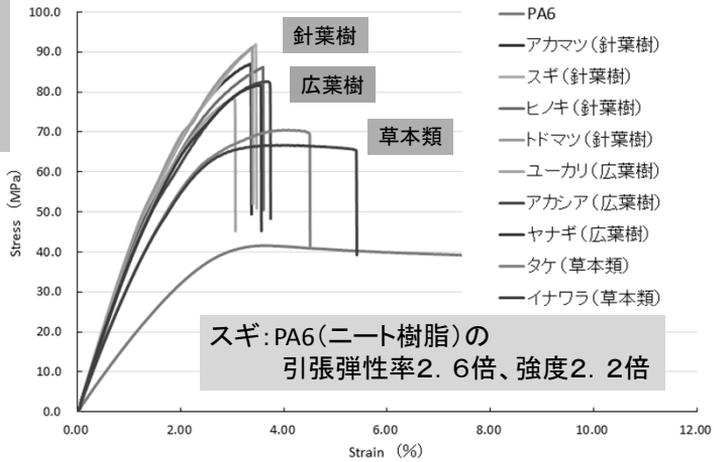


・各種パルプの耐熱性 (1%重量減少温度)

	パルプ	化学修飾パルプ
アカマツ	260.2°C	→ 271.0°C
スギ	264.3°C	→ 275.1°C
ヒノキ	258.2°C	→ 277.1°C
トドマツ	264.2°C	→ 264.4°C
ユーカリ	259.8°C	→ 263.0°C
アカシア	244.8°C	→ 276.7°C
ヤナギ	257.9°C	→ 272.8°C
タケ	265.8°C	→ 280.3°C
イナワラ	258.2°C	→ 274.3°C

原料別のコンポジット評価結果①

・コンポジット強度
10%CNF/PA6
直練り
引張試験
1mmダンベル

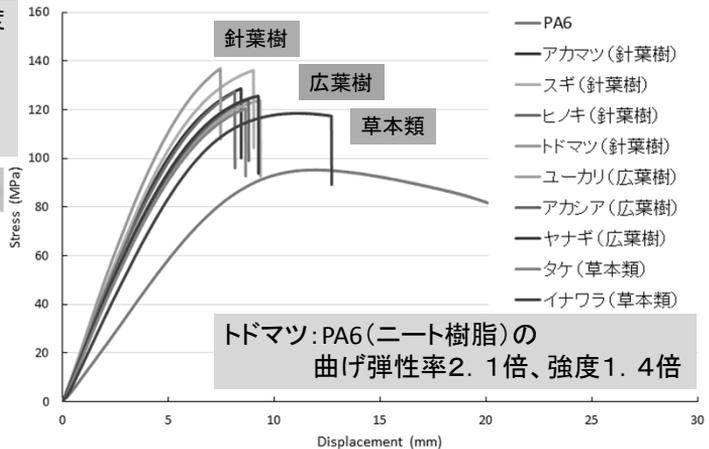


引張特性	PA6	針葉樹				広葉樹			草本類	
		アカマツ	スギ	ヒノキ	トドマツ	ユーカリ	アカシア	ヤナギ	タケ	イナワラ
弾性率(GPa)	1.70	4.26	4.44	3.84	4.22	3.88	3.71	3.82	3.12	3.11
強度(MPa)	41.6	86.7	91.6	86.6	88.9	77.7	82.5	81.7	70.3	66.6
伸び率(%)	>100	3.34	3.33	3.54	3.11	3.14	3.72	7.04	4.40	5.51
繊維率(%)		8.3	9.9	9.4	8.8	9.9	10.1	9.6	10.4	9.9

9

原料別のコンポジット評価結果②

・コンポジット強度
10%CNF/PA6
直練り
曲げ試験
4mmダンベル

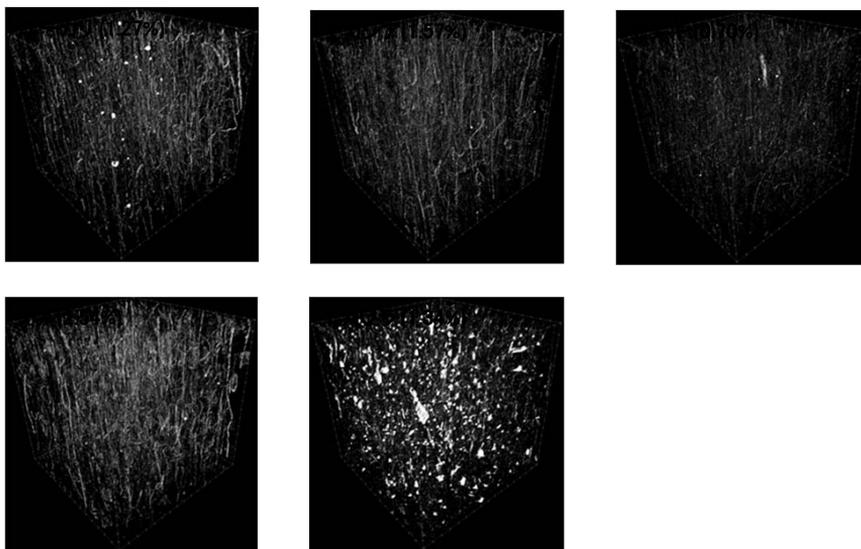


曲げ特性	PA6	針葉樹				広葉樹			草本類	
		アカマツ	スギ	ヒノキ	トドマツ	ユーカリ	アカシア	ヤナギ	タケ	イナワラ
弾性率(GPa)	2.08	3.96	4.09	3.90	4.31	3.59	3.65	3.72	3.62	3.14
強度(MPa)	95.2	129.0	135.1	126.9	136.8	123.1	122.8	125.8	121.8	118.5
伸び率(%)	>30	8.49	8.61	8.27	7.60	9.06	8.82	9.19	8.54	12.25
繊維率(%)		8.3	9.9	9.4	8.8	9.9	10.1	9.6	10.4	9.9

10

コンポジットのX線CT画像

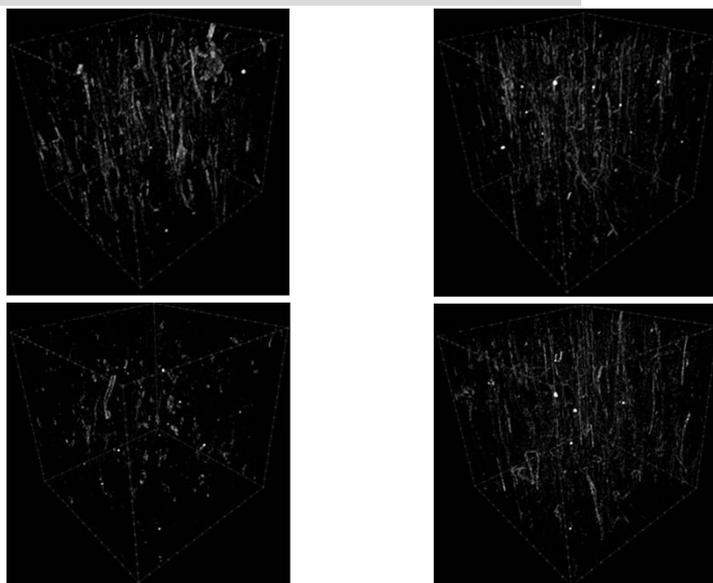
・広葉樹、草本類（カッコ内は白点率、解像度1.45 μ m）



11

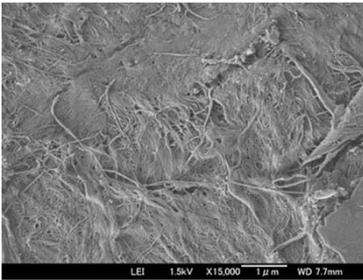
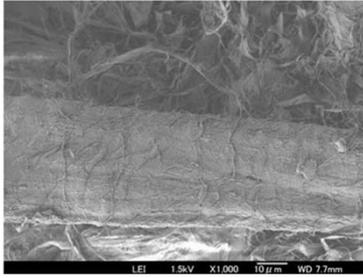
コンポジットのX線CT画像

・針葉樹（カッコ内は白点率、解像度1.45 μ m）

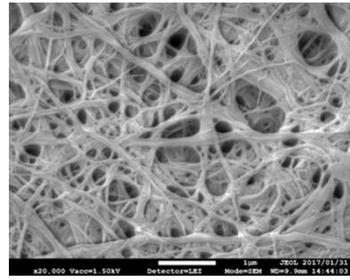
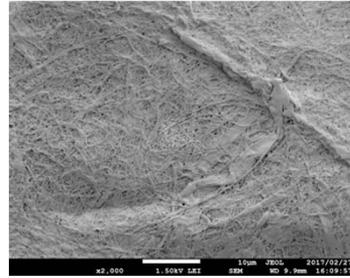


12

パルプとコンポジット中のCNFのSEM写真



リファイナー処理パルプ

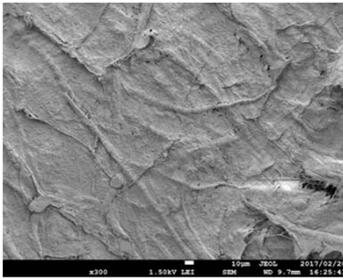


コンポジット中の変性パルプ(CNF)

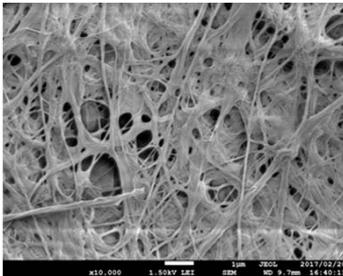
各樹種コンポジットのSEM写真

・タケ (草本類)

300倍

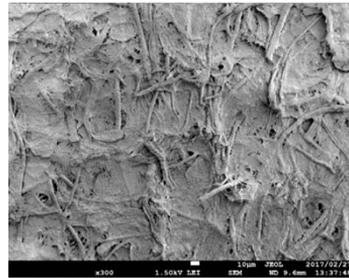


10,000倍

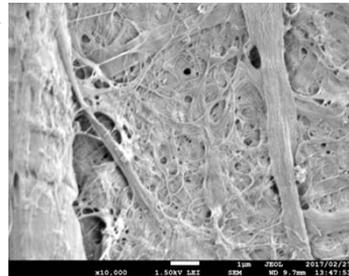


・イナワラ (草本類)

300倍



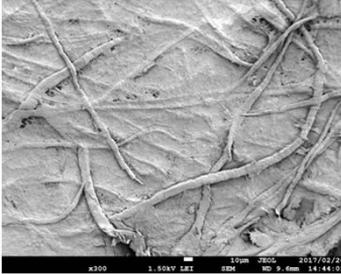
10,000倍



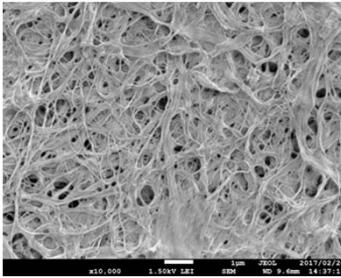
各樹種コンポジットのSEM写真

・ユーカリ（広葉樹）

300倍

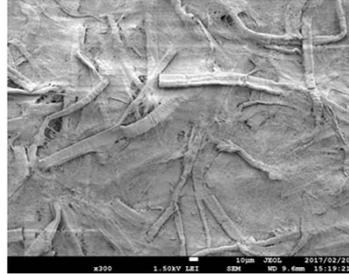


10,000倍

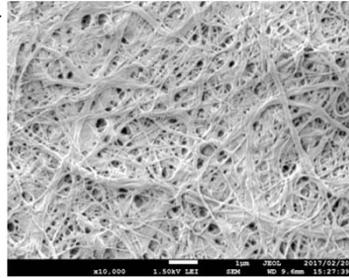


・アカシア（広葉樹）

300倍



10,000倍

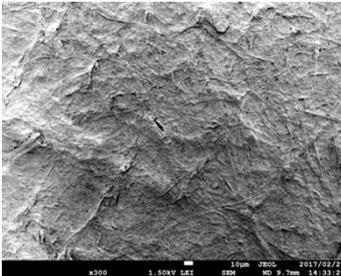


15

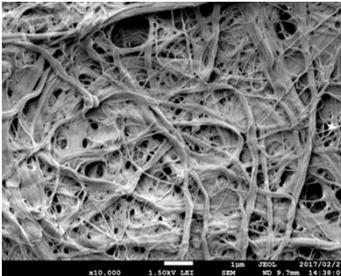
各樹種コンポジットのSEM写真

・アカマツ（針葉樹）

300倍

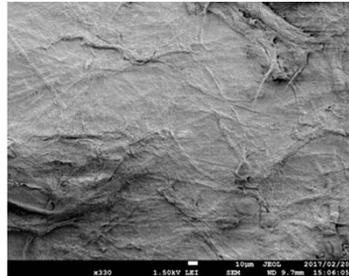


10,000倍

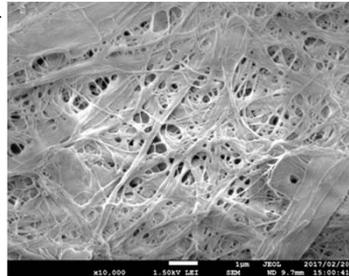


・ヒノキ（針葉樹）

300倍



10,000倍

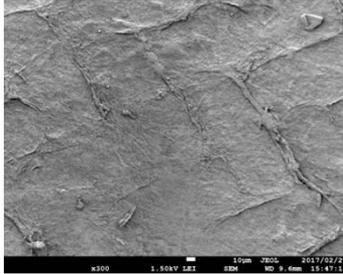


16

各樹種コンポジットのSEM写真

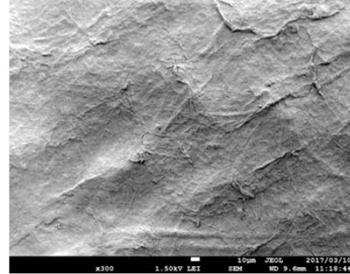
・トドマツ（針葉樹）

300倍

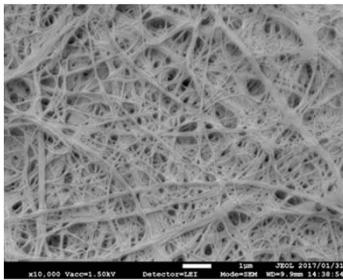


・スギ（針葉樹）

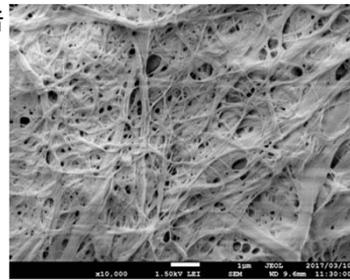
300倍



10,000倍



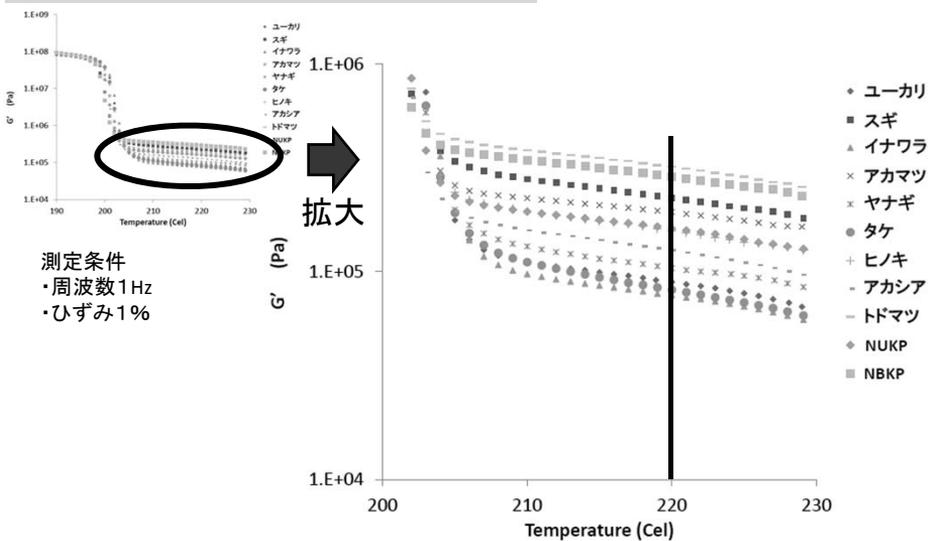
10,000倍



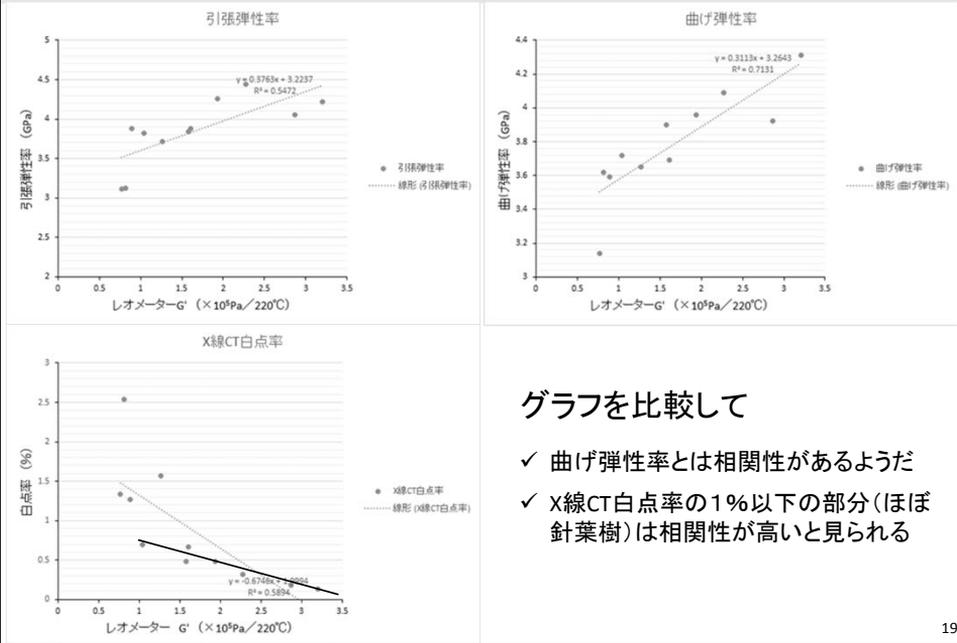
17

コンポジットの粘弾性

・コンポジットの粘弾性(レオメーター)
(10%CNF/PA6)

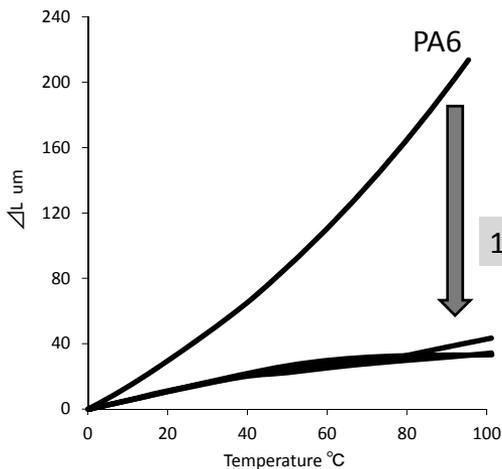


粘弾性と他の指標との相関について



コンポジットの線熱膨張率

・コンポジットの線熱膨張率 (10%CNF/PA6)



	CTE (ppm/K) 0-100°C	繊維率
— PA6	114.48	
— ユーカリ	16.85	9.9%
— スギ	21.68	9.9%
— アカシア	17.12	10.1%

まとめ

- 京都プロセスに適する原料探索を行った
- テストした原料の中では、針葉樹の解繊性、コンポジット強度が良好であった
- コンポジットの曲げ弾性率、パルプの解繊性と、粘弾性とのある程度の相関関係が認められた
- コンポジットのCTE(線熱膨張率)は10%CNF添加で約20ppm/kと良好であった
- 今後は、得られた知見を高強度コンポジットの製造に生かす

御静聴有難うございました

「京都プロセスによる様々な
CNF 強化樹脂の製造」

(地独) 京都市産業技術研究所

仙波 健氏

京都プロセスによる 様々なCNF強化樹脂の製造

(地独)京都市産業技術研究所
仙波 健

CNF強化熱可塑性樹脂材料を作るうえでの重要点(耐熱性, 相容性, 分散性)

セルロースファイバーの耐熱性向上

真空, 圧空成形

押出成形

圧縮成形 SHINTO

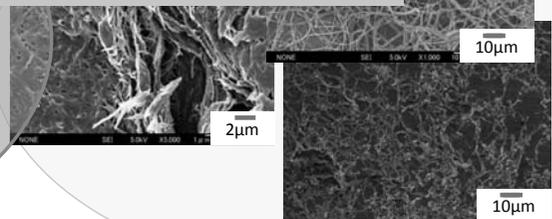
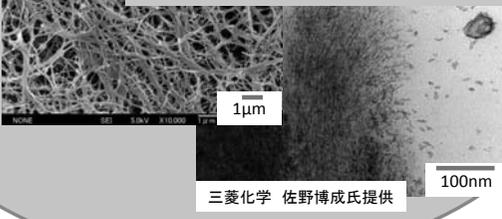
射出成形

汎用プラスチックから
エンジニアリングプラスチックへ

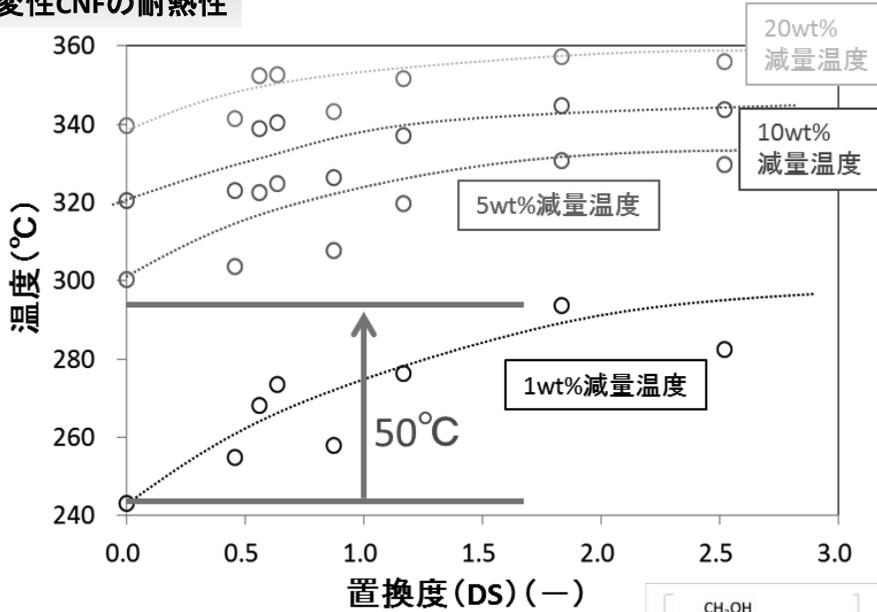
セルロースファイバーのナノ分散化

セルロースファイバー/樹脂の相容性向上

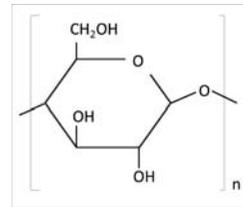
⇒化学変性により,
耐熱性, 相容性, 分散性が達成できるCNFを開発



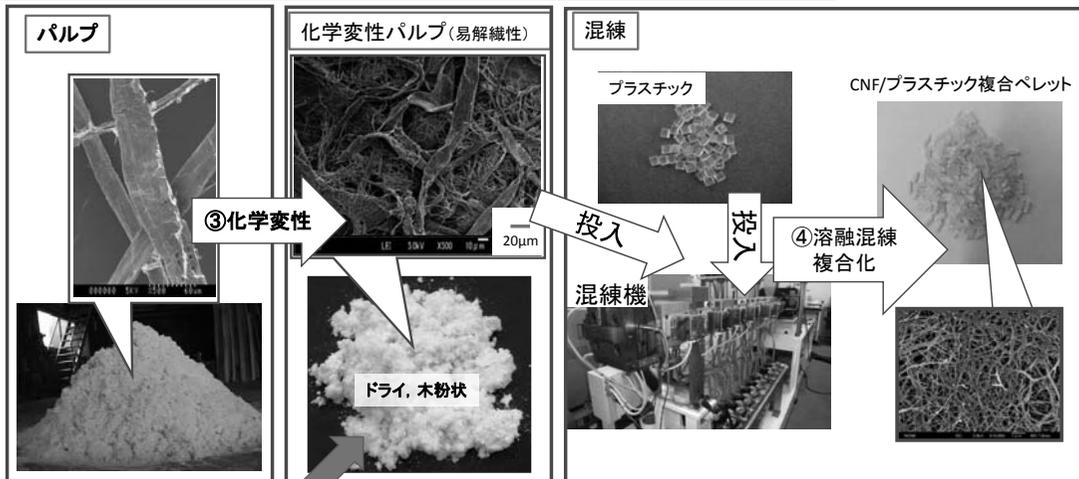
開発変性CNFの耐熱性



1wt%減量温度50°C以上向上
5, 10, 20wt%減量温度20°C以上向上



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)



重要点

- ・コンパウンダーに受け入れられる作業工程
- ・プラスチック構造部材として受け入れられる材料コスト

1. エンジニアリングプラスチックとの複合化

- ・ポリカーボネート系材料
- ・ポリアミド66
- ・変性ポリフェニレンエーテル系材料
- ・ポリエチレンテレフタレート系材料

様々な樹脂材料への適用

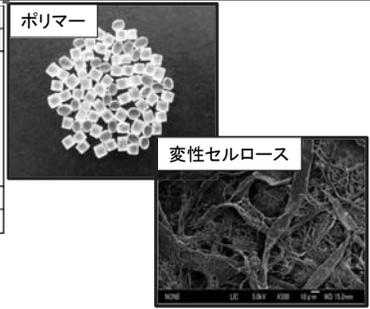
ポリマー名称	ポリアミド6	ポリアミド12	ポリ乳酸	ポリアセタール
ポリマー略称	PA6	PA12	PLA	POM
構造				
SP値	12.2			11.1
融点(°C)	225	175	170	166

PA6, POM, PBTの低加工温度
エンジニアリングプラスチックでは、
優れた物性が得られている。

ポリマー名称	ポリブチレンテレフタレート	ABS樹脂	ポリスチレン	マレイン酸変性ポリプロピレン
ポリマー略称	PBT	ABS	PS	MAPP
構造				
SP値	10	9.0-9.6	8.9	8.2
融点(°C)	222	なし:加工設定温度200°C		161

PC系, PA66, PPE系の高加工温度
エンジニアリングプラスチックの
特性を評価した。

ポリマー名称	ポリプロピレン	ポリエチレン
ポリマー略称	PP	PE
構造		
SP値	8.1	8.0
融点(°C)	165	129

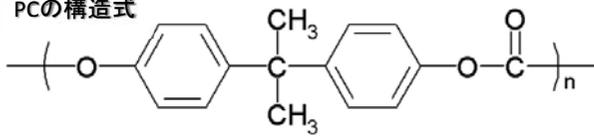


変性セルロース

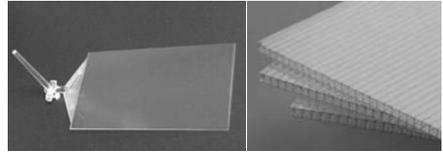
ポリマー名称	変性セルロース
ポリマー略称	-
構造	
SP値	~15.7
融点(°C)	-

ポリカーボネート(PC)材料の検討

PCの構造式



- 抜群の耐衝撃性をもっています。
- 透明性に優れ、光学的な用途にも広く使用されています。
- 実用温度は-40℃~+120℃と広い範囲にわたります。
- 成形時の寸法精度、後寸法変化も小さく、精密成形部品の成形に適した素材です。
- 自己消火性であり、火災の心配のある分野に多用されています。
- 耐候性に優れているため、野外使用用途などにも様々な実績をもっています。
- 毒性がないため、食品容器、医療器具に最適です。
- 絶縁材料としても優れた電気的性質をもっています。



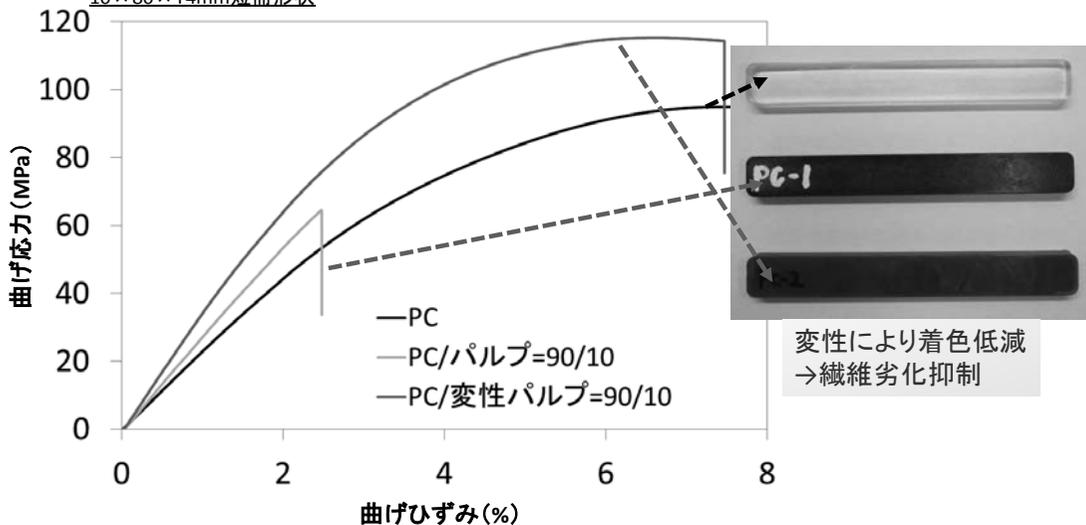
一般的なPCの加工推奨設定温度
シリンダー/ノズル温度: 280~390℃

Dupilon -ユーピロン-
NOVAREX -ノバレックス-
XANTAR -ザンター-

Mitsubishi Engineering-Plastics Corporation

PC/変性パルプ材料の力学的特性

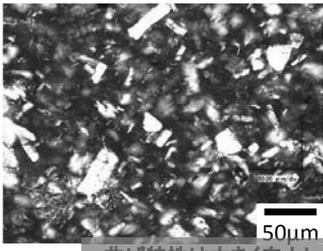
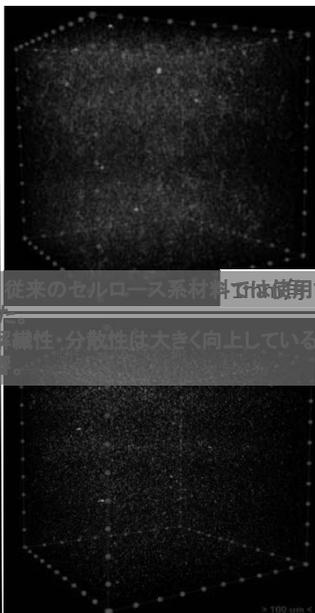
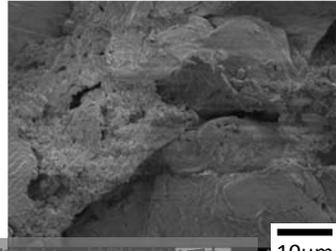
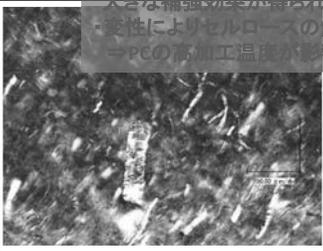
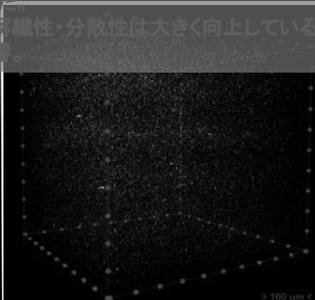
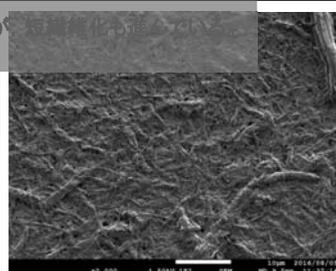
曲げ応力-ひずみ曲線
10×80×14mm短冊形状



材料組成	曲げ弾性率	曲げ強度
	MPa	MPa
PC	2350	94.7
PC/パルプ=90/10	2850	64.8
PC/変性パルプ=90/10	3610	115

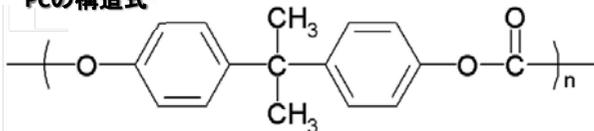
曲げ弾性率+54%
曲げ強度+21%

PC/変性パルプ材料のセルロース繊維分散状態観察

	光学顕微鏡	X線CTスキャン	電子顕微鏡×2000(抽出物)
PC/パルプ=90/10			
PC/変性パルプ=90/10			
まとめ	未処理パルプでは、φ数十µm、原料パルプと同径サイズで干切れている。変性パルプでは、解れているが短繊維化も見られる。	未処理パルプでは、繊維形状が見える。変性パルプでは、解繊が進んでいる。	未処理パルプでは、粗大な塊が存在。変性パルプでは、解繊が進んでいる。

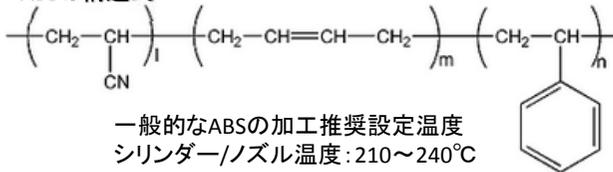
PC/ABSアロイ材料の検討

PCの構造式



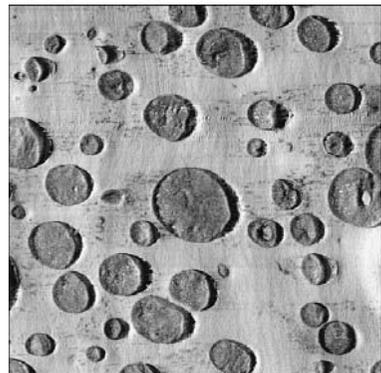
一般的なPCの加工推奨設定温度
シリンダー/ノズル温度: 280~390°C

ABSの構造式

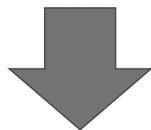


一般的なABSの加工推奨設定温度
シリンダー/ノズル温度: 210~240°C

ポリマーアロイの一例



ABSとのアロイ化の目的は、成形性、光沢、塗装性、メッキ性の向上。

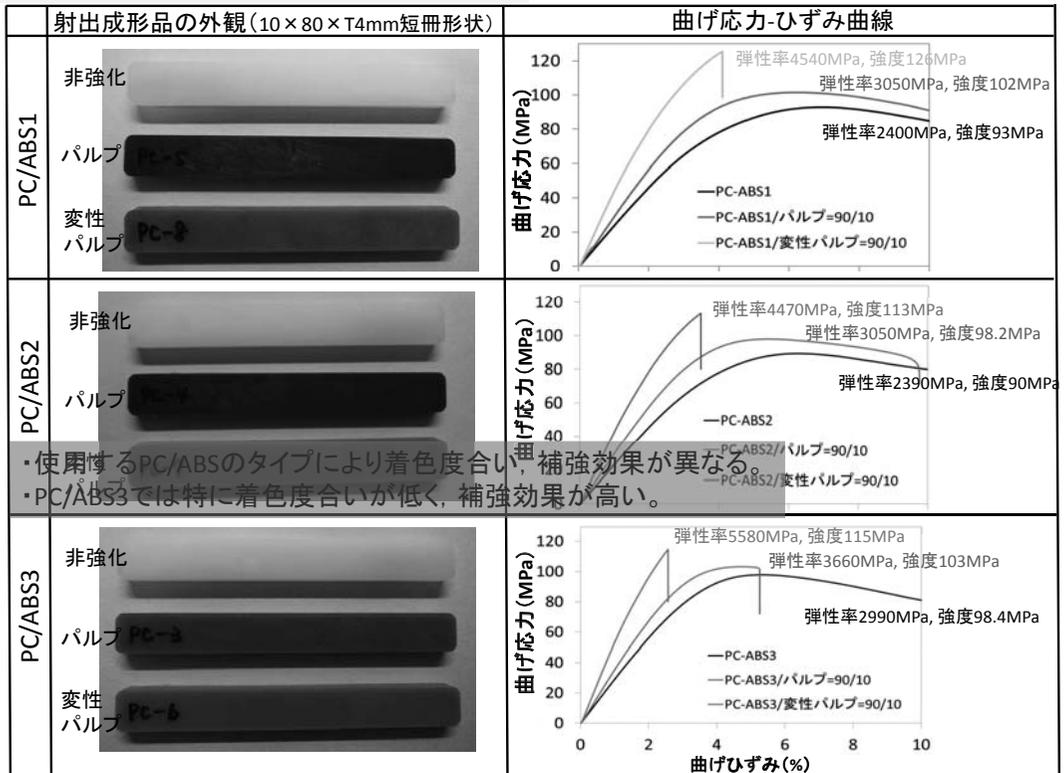


一般的なPC/ABSの加工推奨設定温度
シリンダー/ノズル温度: 210~270°C

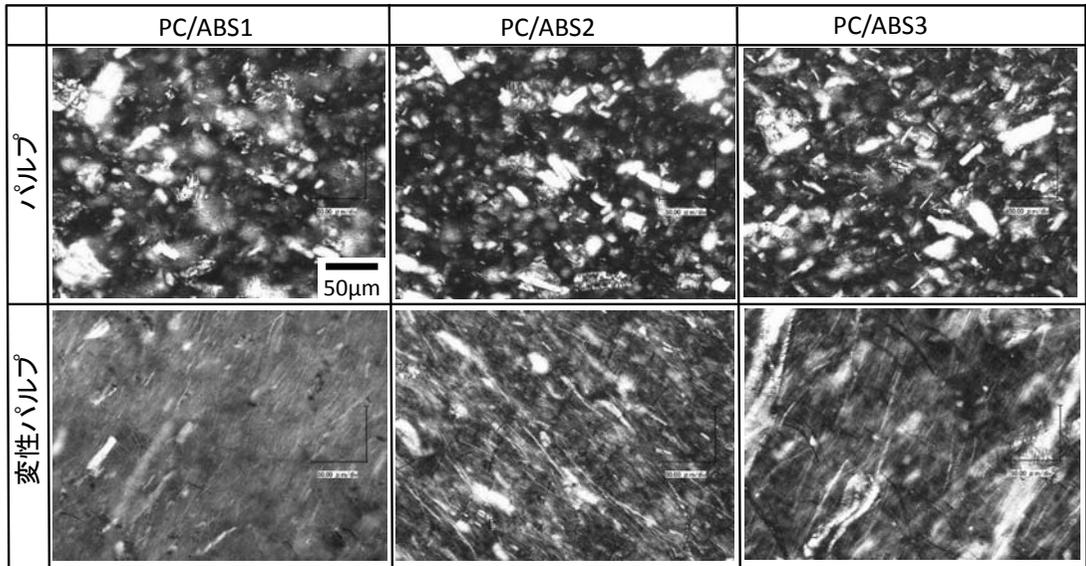
CNFとの複合化では、ABSとのアロイ化により
加工温度の低温度化、混練時のせん断発熱の低減の可能性

PC-ABS/変性パルプ材料の力学的特性と外観

曲げ応力-ひずみ曲線10×80×T4mm短冊形状

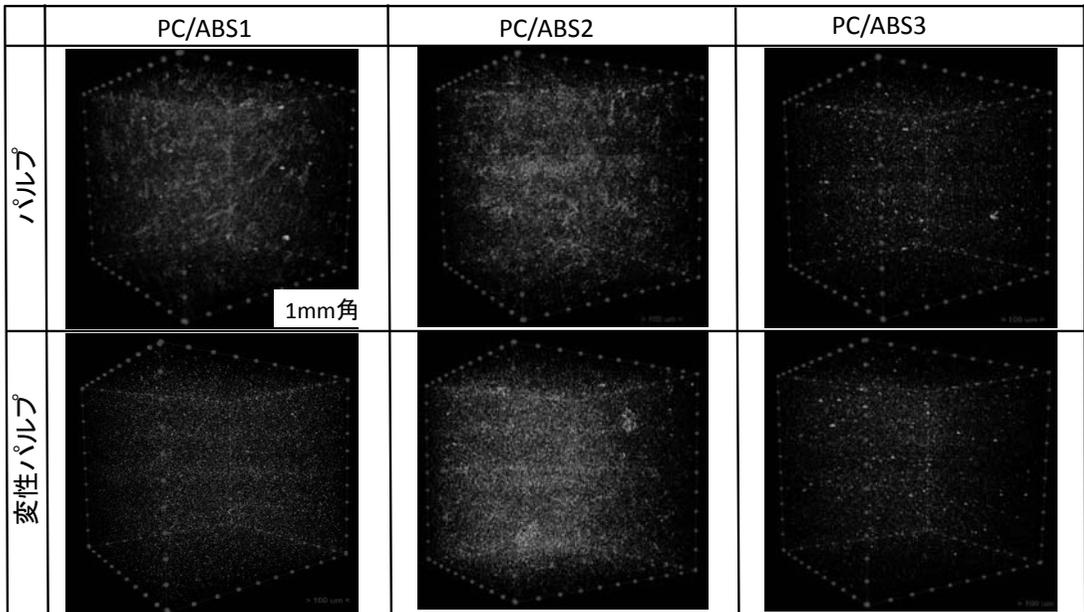


PC-ABS/変性パルプ材料の光学顕微鏡像



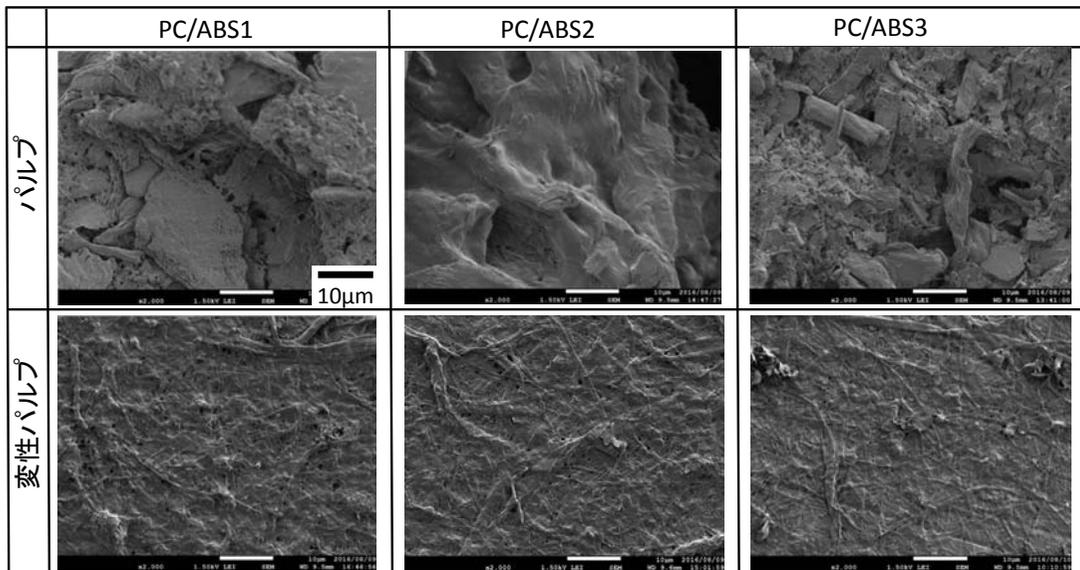
- ・変性によりパルプの解繊性・分散性は大きく向上している。
- ・変性パルプ添加において、
 PC/ABS1は短繊維化進行, PC/ABS2は未解繊パルプが多い, PC/ABS3は繊維長が維持。
 ⇒PC/ABSのタイプにより大きく加工温度, 相容性が変化し, 変性パルプの分散性が変化する。
 ⇒繊維長の維持が物性向上に重要。

PC-ABS/変性パルプ材料のX-CT像



- ・PC/ABSのタイプによって、分散状態が異なる。
- ・変性により解繊が進行。
- ・PC/ABS3は変性による変化がX-CTではわかりにくい。

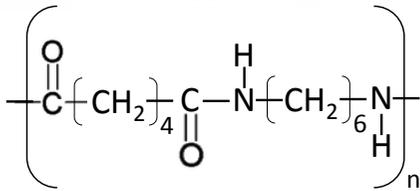
PC-ABS/変性パルプ材料の電子顕微鏡像



- ・PC/ABSのタイプによって、分散状態が異なる。
- ・変性により解繊が進行。
- ・PC/ABS3においては、未変性パルプも解繊が進行，変性パルプも細い繊維が多い。

CNFとその他のエンジニアリングプラスチックの複合化

ポリアミド66 (PA66) : Tm=265°C

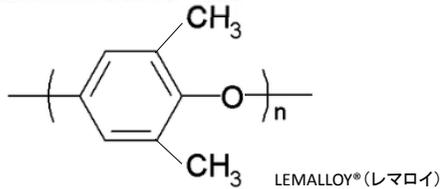


衣料用繊維, 機械部品, 自動車部品など。

一般的な加工推奨設定温度

シリンダー/ノズル温度: 280~300°C

変性ポリフェニレンエーテル (m-PPE)

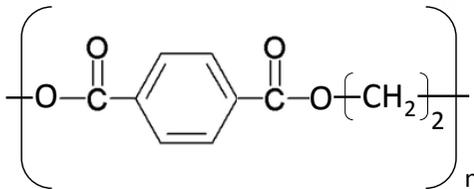


オフィス機器, 電気・電子分野, 家電製品, 精密機器, ポンプ, 配管継手など。

一般的な加工推奨設定温度

シリンダー/ノズル温度: 220~350°C

ポリエチレンテレフタレート (PET) : Tm=260°C

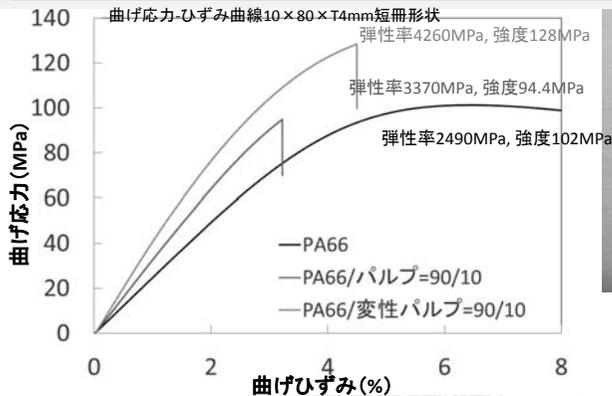


ペットボトル, 衣料用繊維, フィルム, 機械部品など

一般的な加工推奨設定温度

シリンダー/ノズル温度: 270~320°C

PA66/変性パルプ材料の力学的特性, 外観, 分散状態

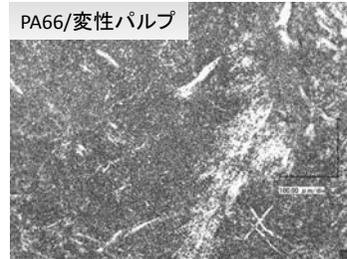
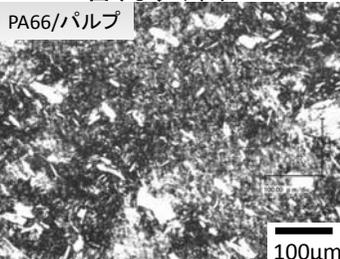


PA66

パルプ

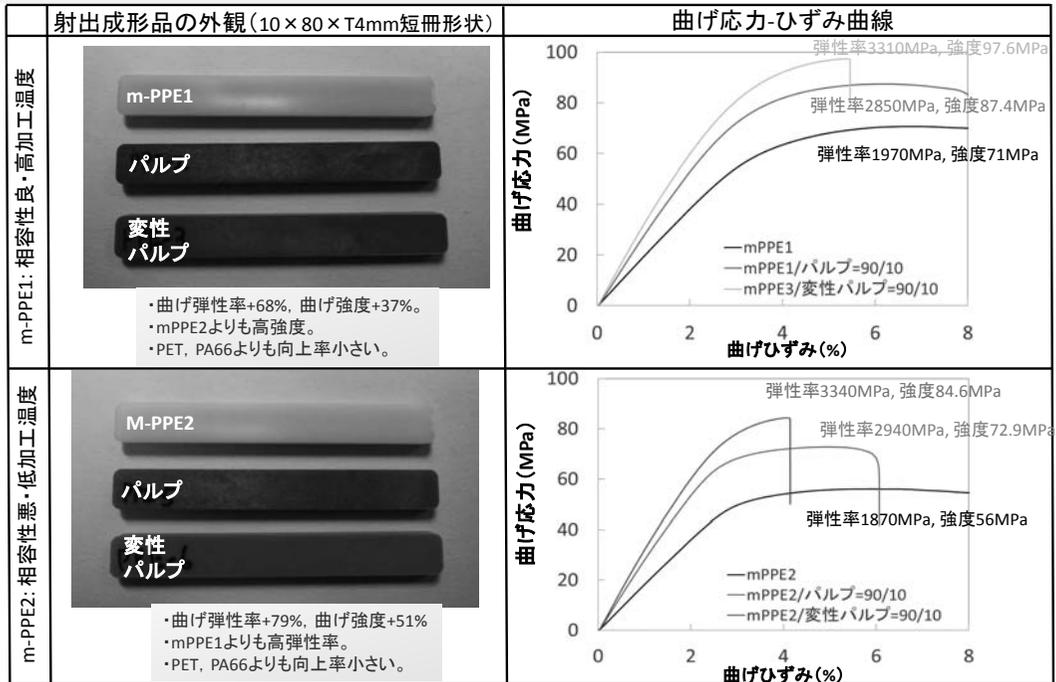
変性パルプ

曲げ弾性率+71%, 曲げ強度+25%
PA6よりも向上率は小さい。



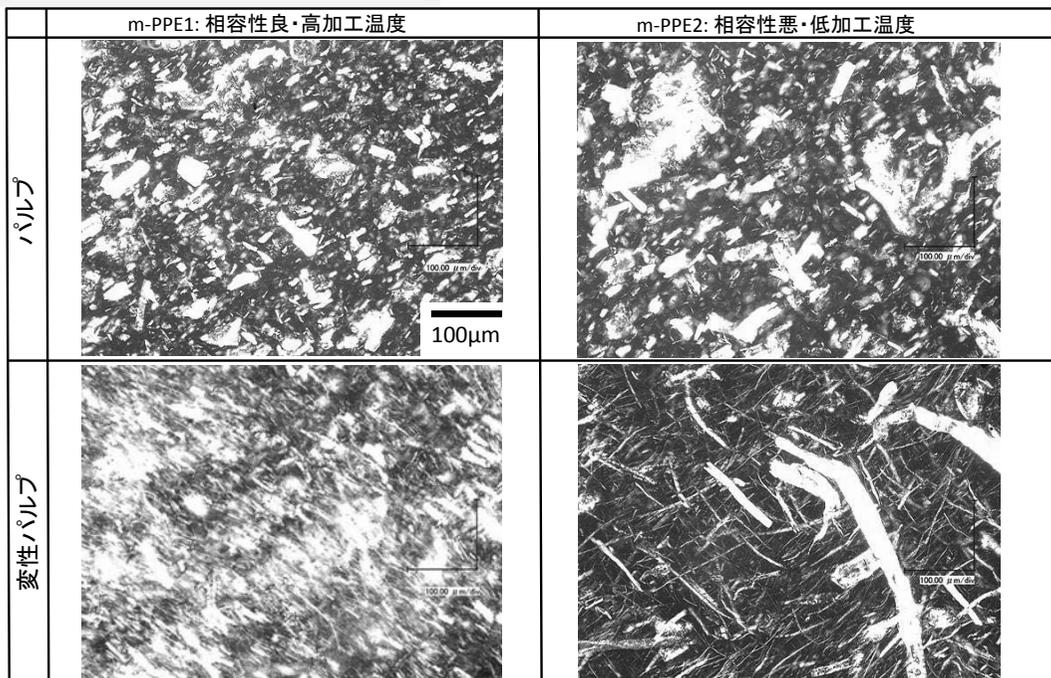
- ・曲げ特性は大きく向上し, 従来のセルロース系材料では使用できないPA66材料においても大きな補強効果が得られた。
- ・変性によりセルロースの解繊性・分散性は大きく向上しているが, 短繊維化も進んでいる。
⇒PA66の高加工温度が影響。

m-PPE/変性パルプ材料の力学的特性と外観



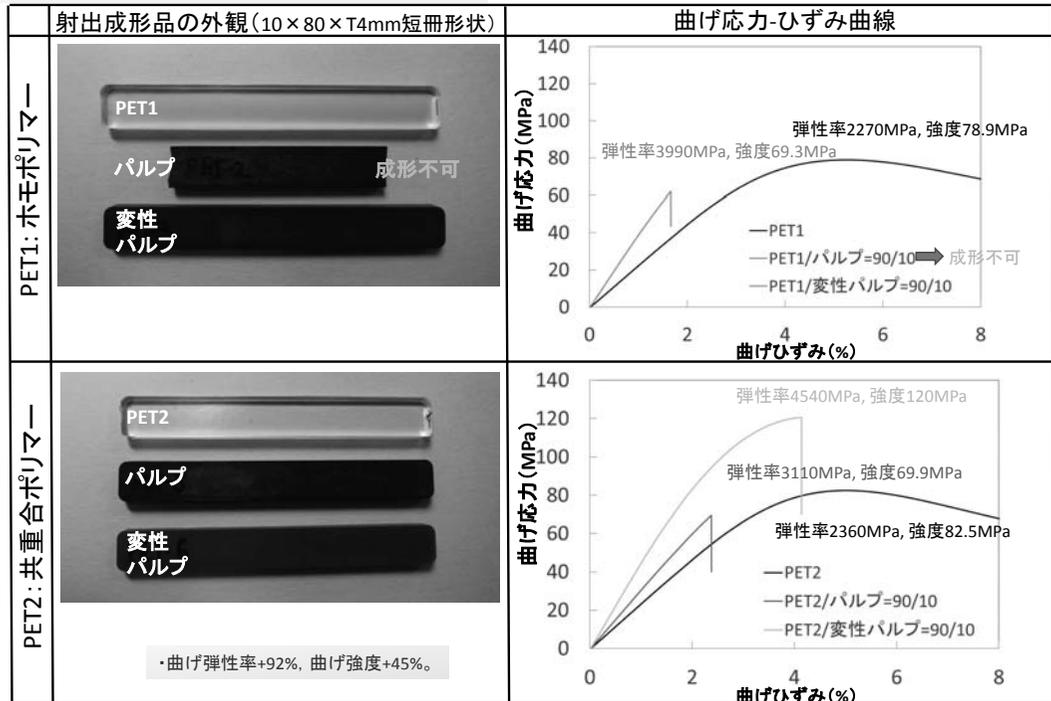
- 使用するm-PPEのタイプにより着色度合い, 補強効果が異なる。
- 加工温度と相容性のバランスにより物性が発現する。

m-PPE/変性パルプ材料の光学顕微鏡像



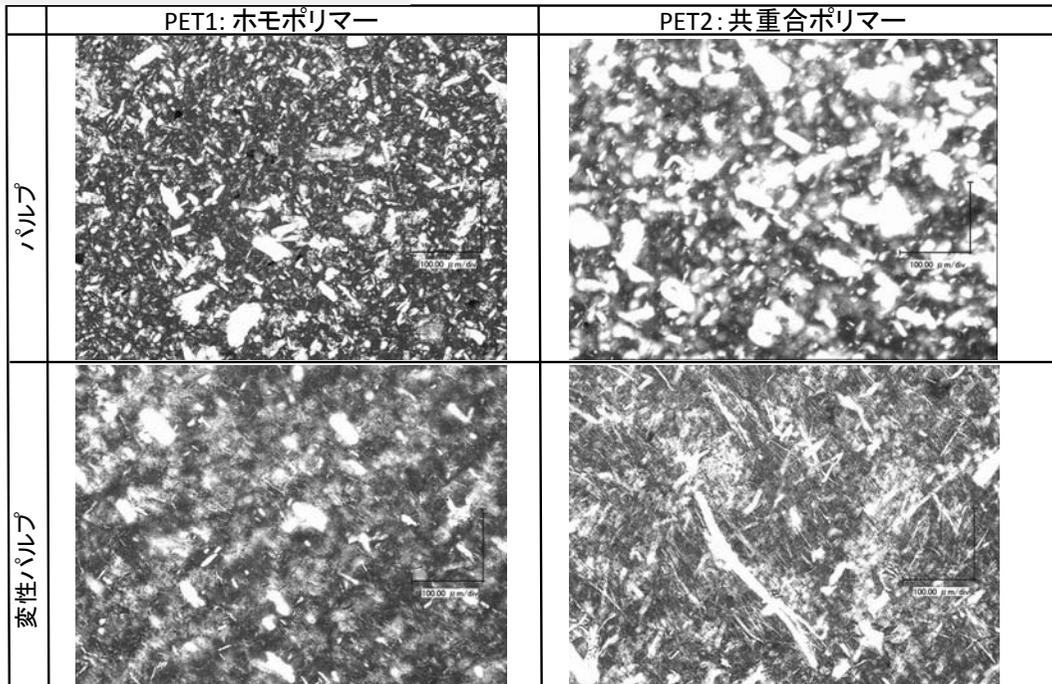
- 使用するm-PPEのタイプにより未変性, 変性パルプの分散が異なる。
- m-PPE1は解繊・分散が進み, m-PPE2は解れていない。
- m-PPE1は相容性が良いが加工温度が高くセルロースが傷み, m-PPE2は相容性が悪いが加工温度が低く繊維長が維持。

PET/変性パルプ材料の力学的特性と外観



- ・高融点のPET1では、未処理パルプは劣化が進行し、射出成形離型時に成形品が割れるが、変性パルプでは割れない。しかし変性パルプでも物性不十分。
- ・低融点のPET2では、変性パルプでは、ナキ/物性向上

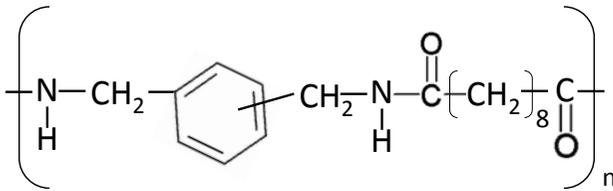
PET/変性パルプ材料の光学顕微鏡像



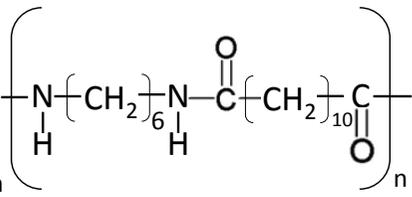
- ・PET1では、加工温度が高く未変性パルプでは褐変、変性パルプは解繊しているものの短繊維化。
- ・PET2では、未変性パルプは解れず短繊維化、変性パルプは解繊し繊維長が維持。

2. セルロースナノファイバーと様々なポリアミド樹脂

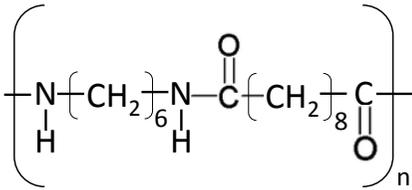
ポリアミドXD10: Tm215°C, Tm190°C



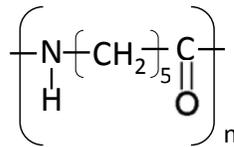
ポリアミド612: Tm218°C



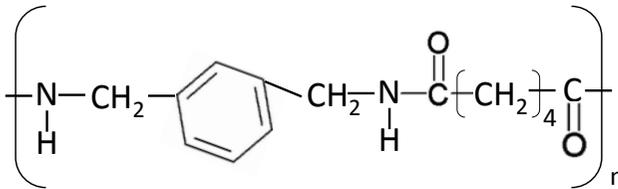
ポリアミド610 Tm223°C



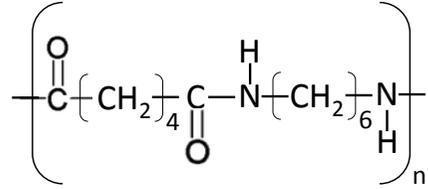
ポリアミド6: Tm225°C



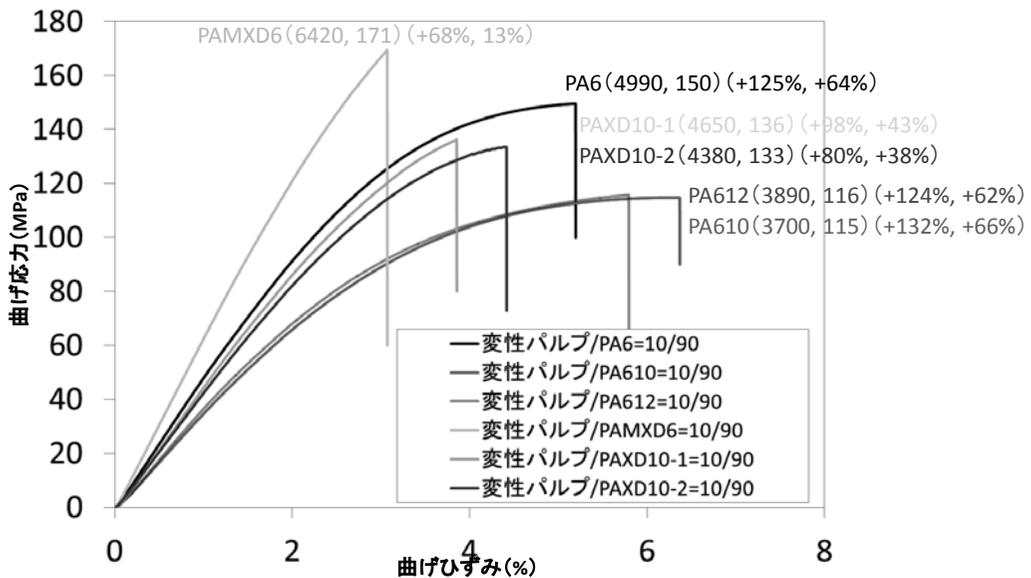
ポリアミドMXD6: Tm237°C



ポリアミド66 (PA66): Tm=265°C



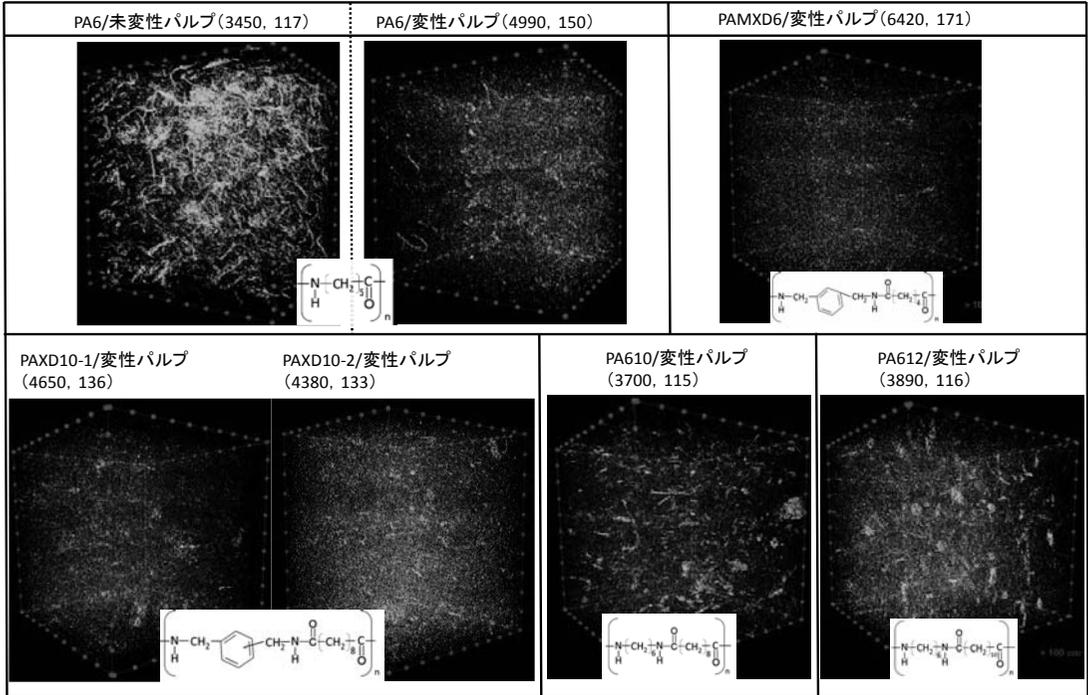
様々なPA/変性パルプ材料の力学的特性



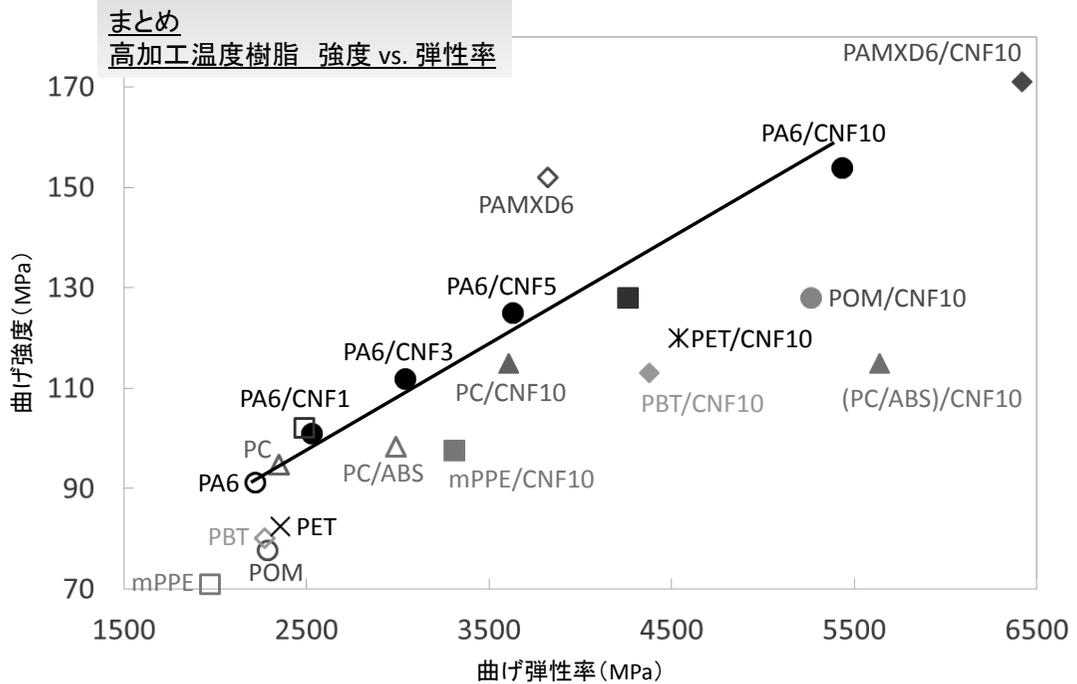
- PA種によって大きく物性が異なる。
- マトリックスが柔らかい材料ほど補強効果は高い。
- PAMXD6では、6.5GPaの曲げ弾性率、パルプ種を最適化すれば7GPa可能。

変性パルプ/様々PAのXCT観察結果

※(曲げ弾性率, 曲げ強度)単位はMPa



アミド結合間の距離が短いほど分散が良い→相容性が変化する分散に影響



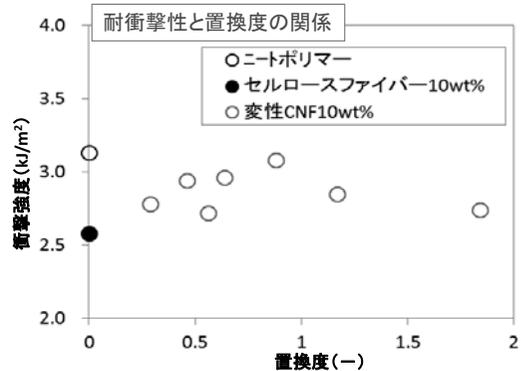
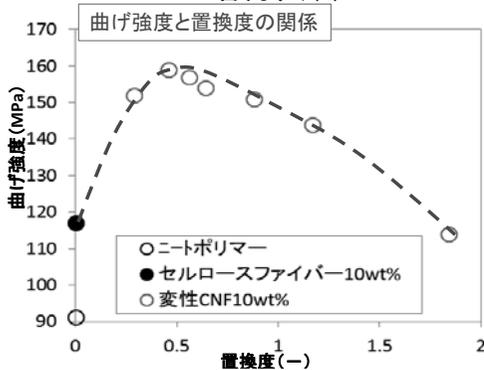
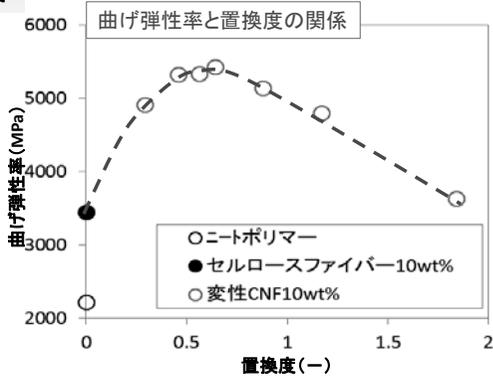
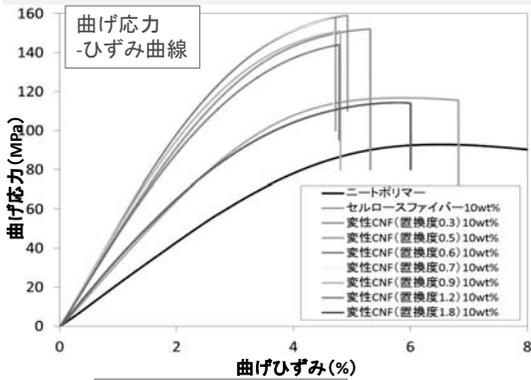
加工温度が200℃以上の樹脂, エンジニアリングプラスチックにおいて, 耐熱性の高い開発CNFは大きな補強効果を発揮。

付録

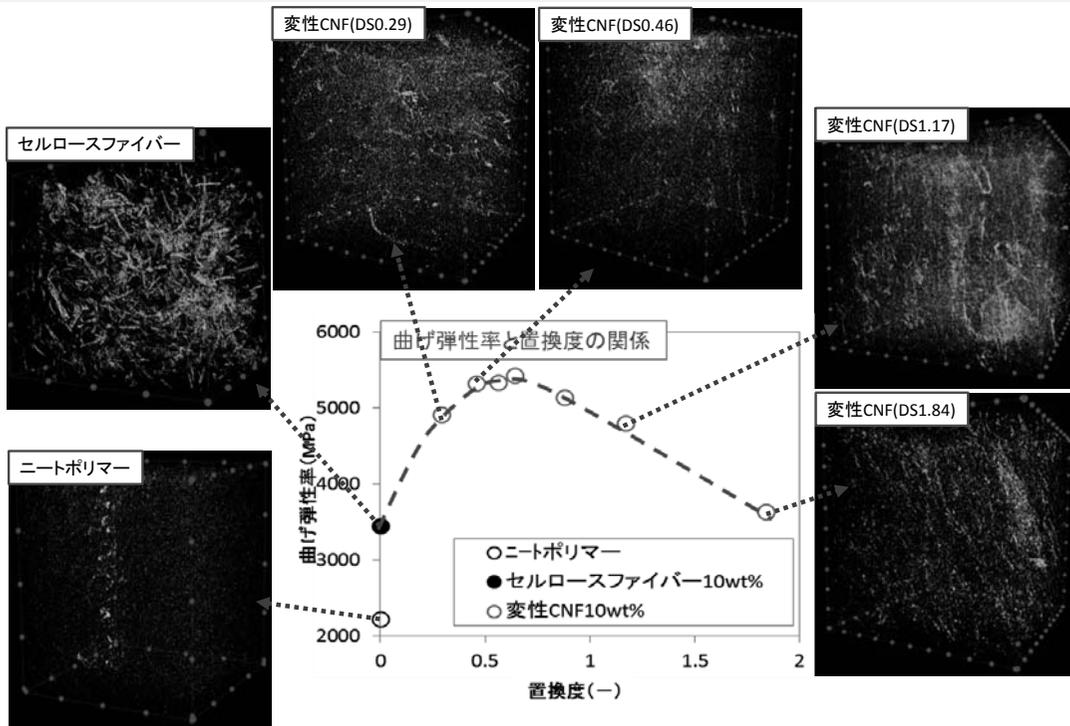
セルロースナノファイバーと 様々なプラスチックとの複合化

これまでのデータ

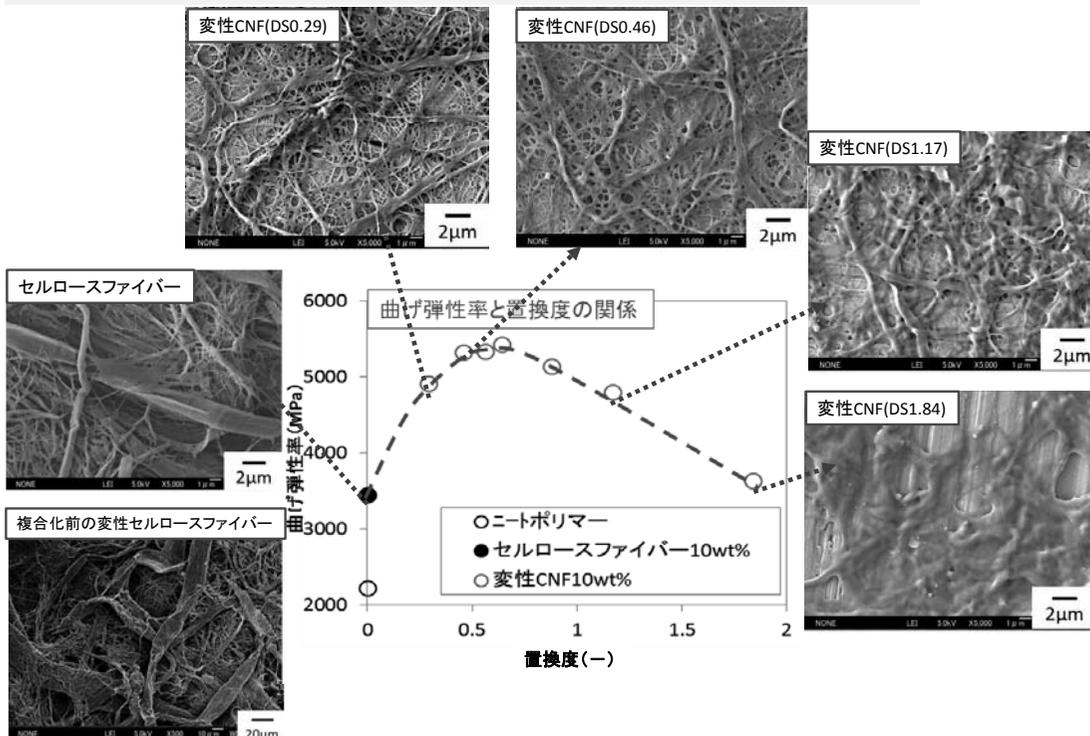
変性CNF強化PA6複合材料の特性 1
変性度合(置換度)が力学的特性に及ぼす影響



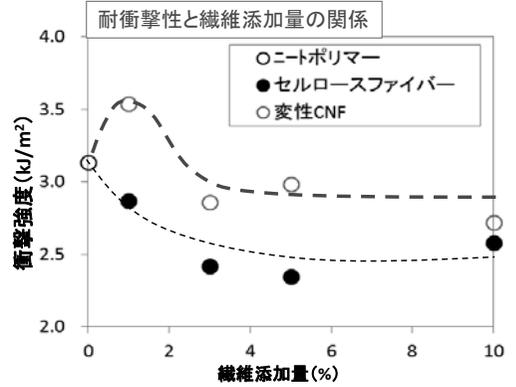
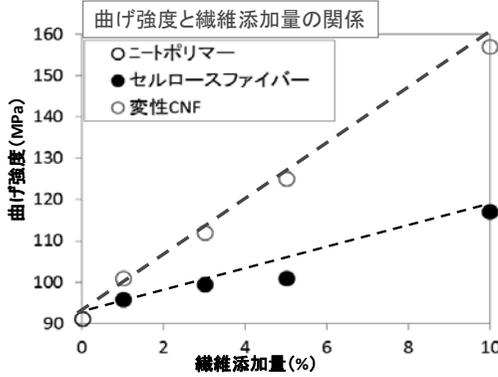
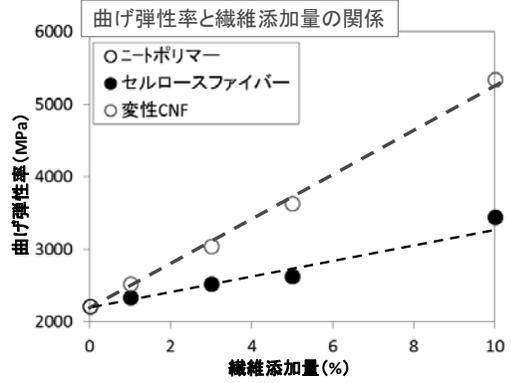
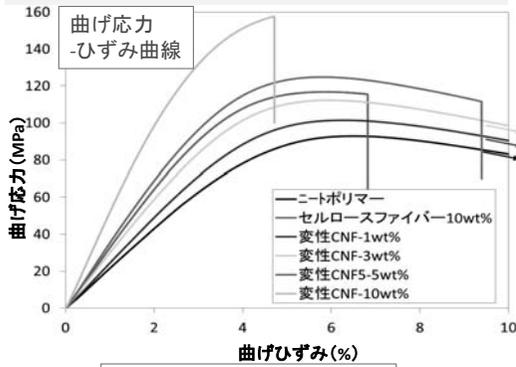
置換度によるPA6マトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT(1mm角)



置換度によるPA6マトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-PA6を溶媒抽出後に残ったファイバーを観察

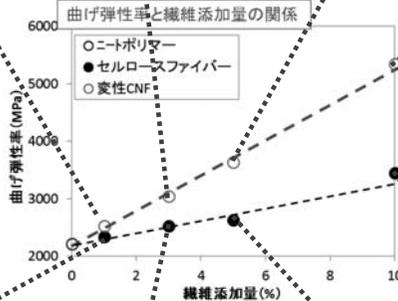
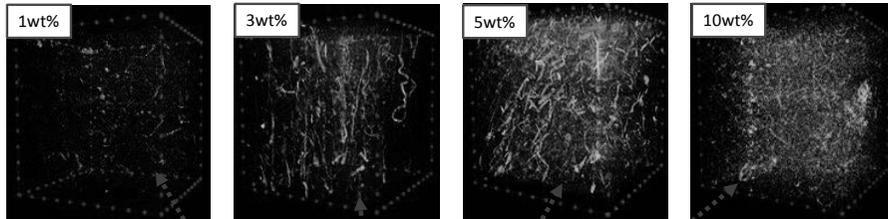


変性CNF強化PA6複合材料の特性 2 繊維添加量が力学的特性に及ぼす影響

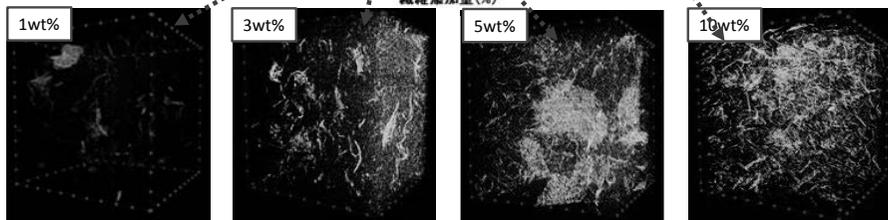


PA6に分散した繊維添加量の異なるセルロースファイバーの観察写真-XCT(1mm角)

変性

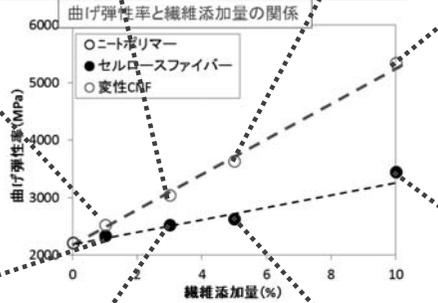
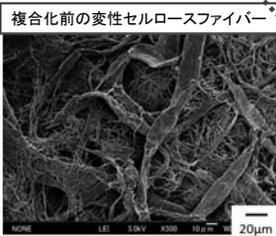
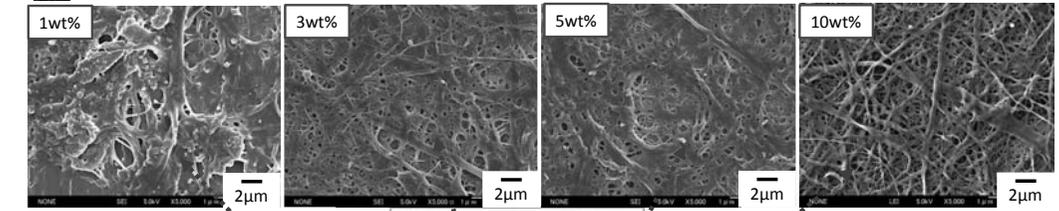


未処理

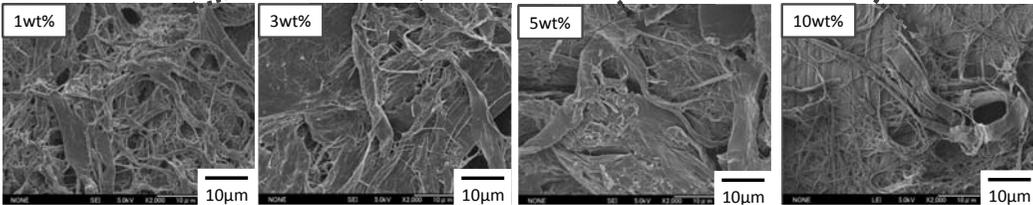


PA6に分散した繊維添加量の異なるセルロースファイバーの観察写真
 -PA6を溶媒抽出後に残ったファイバーを観察

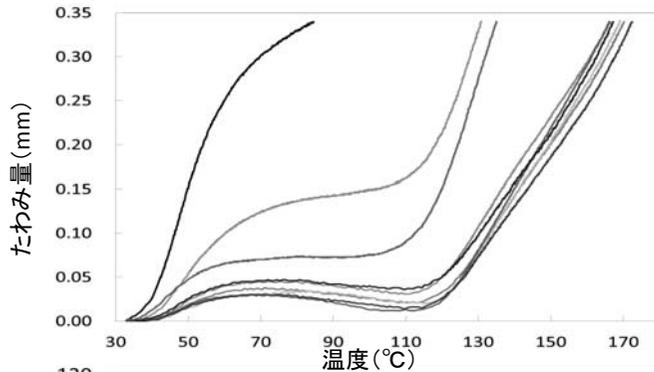
変性



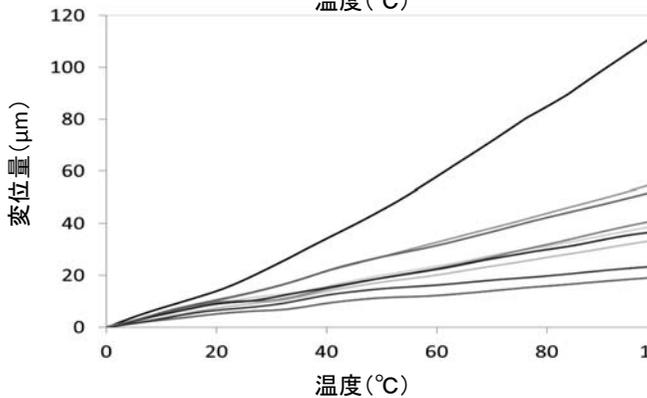
未処理



変性CNF強化PA6複合材料の特性 3 -HDT(1.80MPa), CTEの置換度依存性

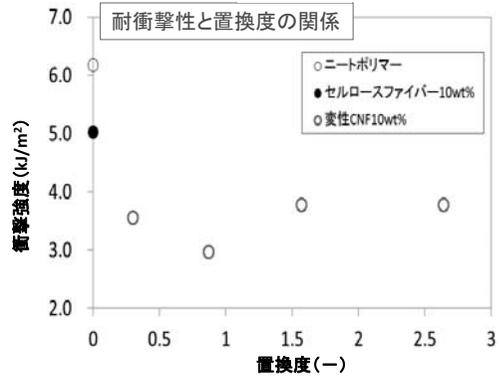
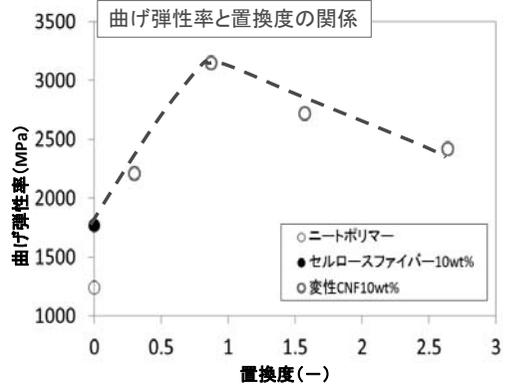
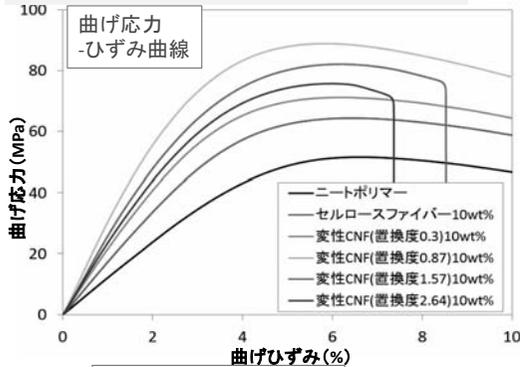


- ニートポリマー
- セルロースファイバー10wt%
- 変性CNF(置換度0.29)10wt%
- 変性CNF(置換度0.46)10wt%
- 変性CNF(置換度0.56)10wt%
- 変性CNF(置換度0.64)10wt%
- 変性CNF(置換度0.88)10wt%
- 変性CNF(置換度1.17)10wt%
- 変性CNF(置換度1.84)10wt%

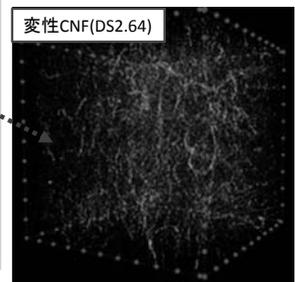
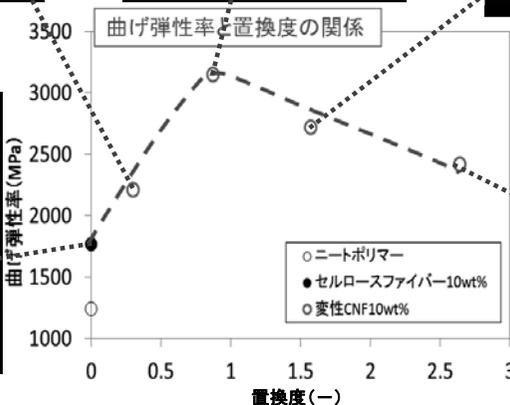
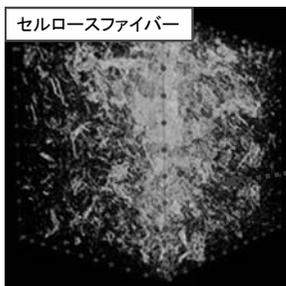
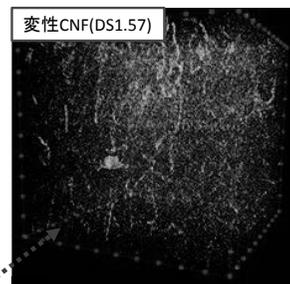
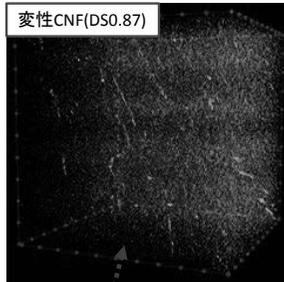
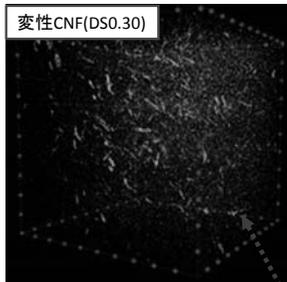


DS	HDT(1.80MPa) (°C)	線熱膨張・CTE (ppm/K)		
		(0-100°C)	0°C近辺	100°C近辺
ニートポリマー	85.7	113	70.0	125
0	131	55.5	50.4	56.4
0.29	166	38.8	42.6	39.2
0.46	170	41.2	53.7	46.3
0.56	168	33.8	35.8	34.2
0.64	167	19.3	29.2	17.6
0.88	172	23.6	29.8	18.2
1.17	168	36.9	47.5	36.4
1.84	135	52.5	55.1	52.4

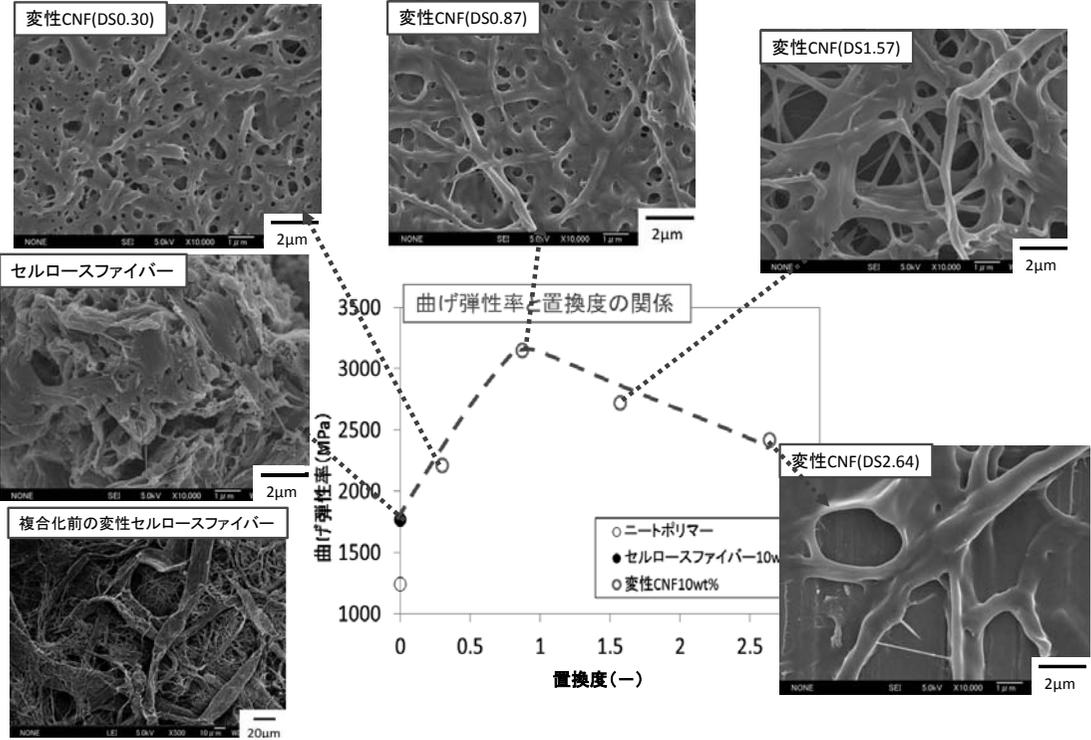
変性CNF強化PA12複合材料の特性 変性度が力学的特性に及ぼす影響



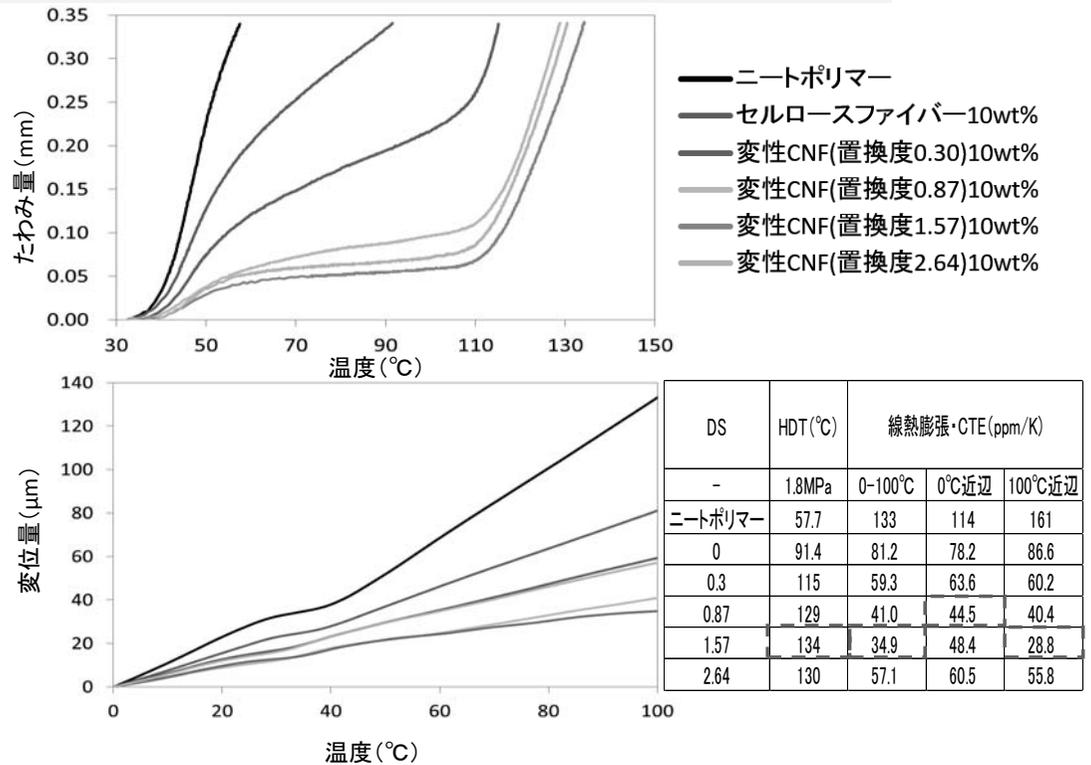
置換度によるPA12マトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)



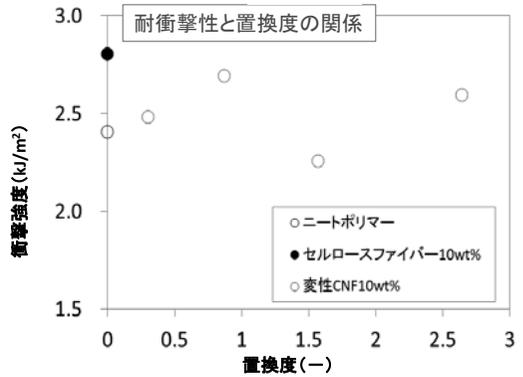
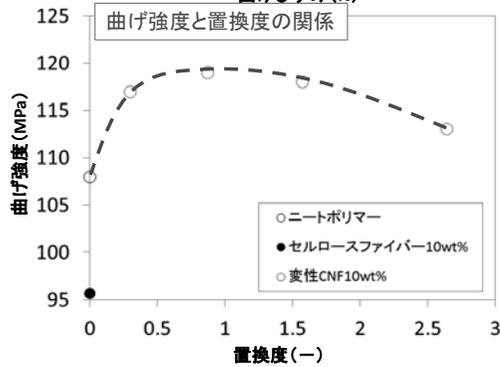
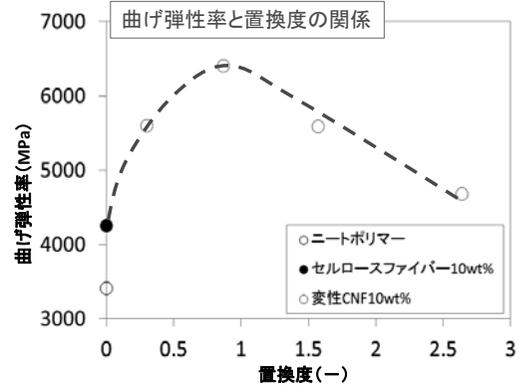
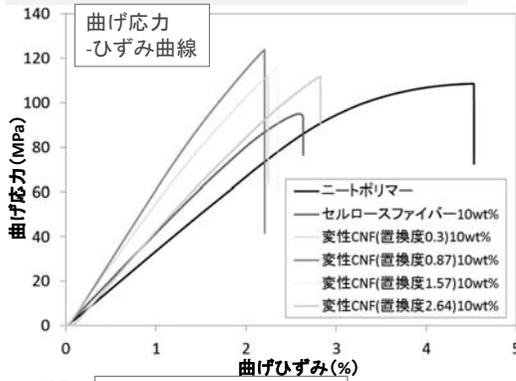
置換度によるPA12マトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化
-PA12を溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



変性CNF強化PA12複合材料の特性 -HDT(1.80MPa), CTEの置換度依存性

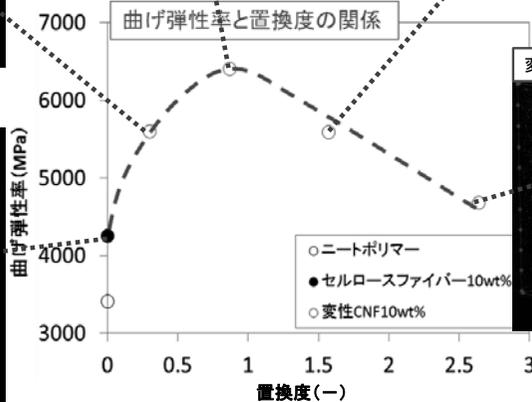
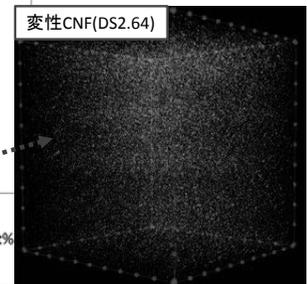
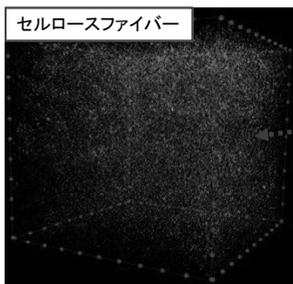
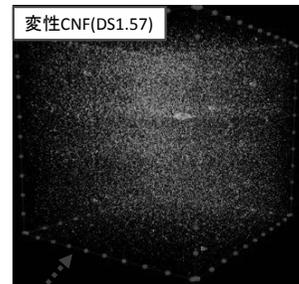
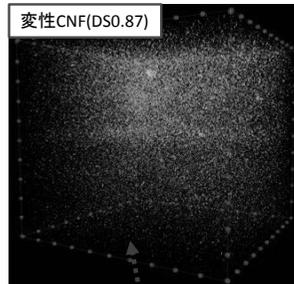
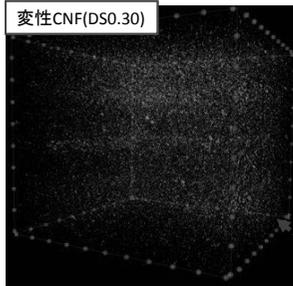


変性CNF強化PLA複合材料の特性 変性度合が力学的特性に及ぼす影響

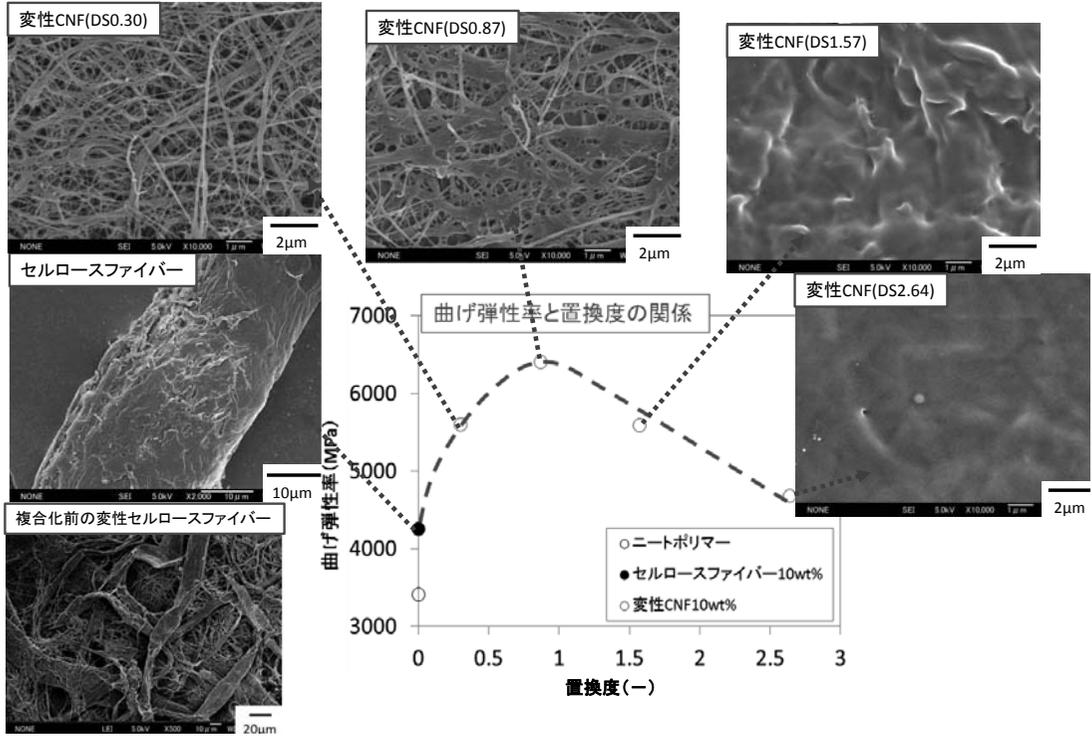


置換度によるPLAマトリクス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)

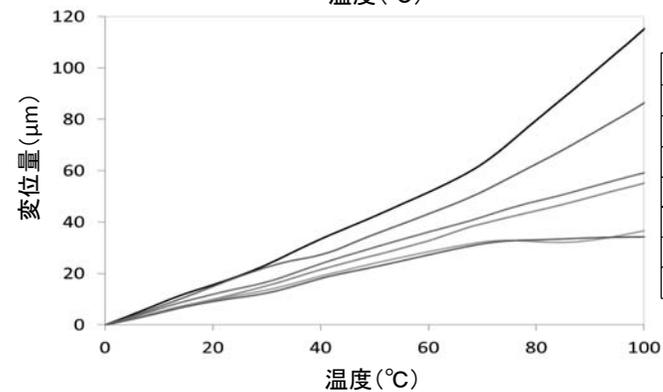
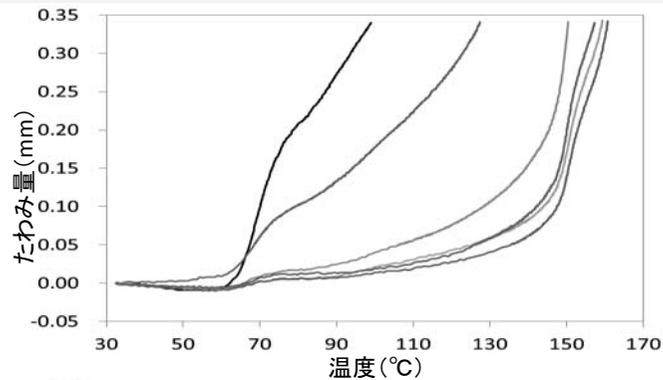
X-CTでは、
PLAとセルロースの識別はできない



置換度によるPLAマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化
-PLAを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察

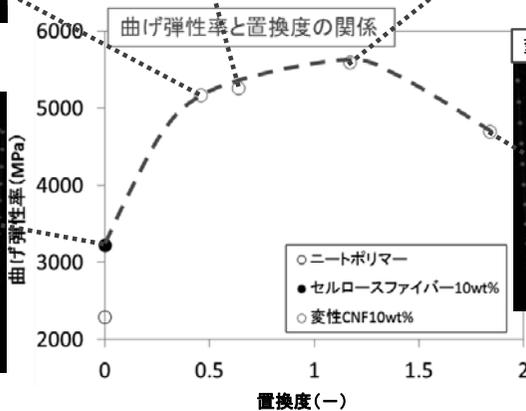
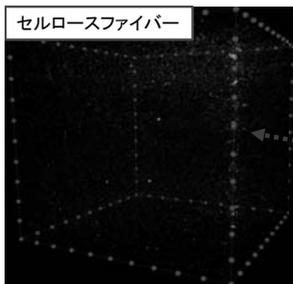
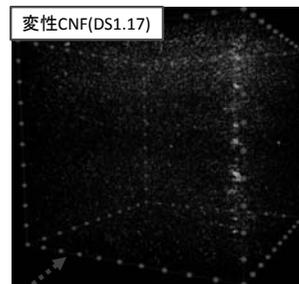
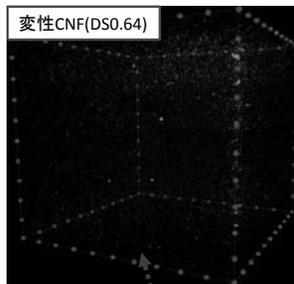
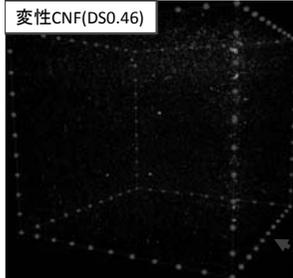
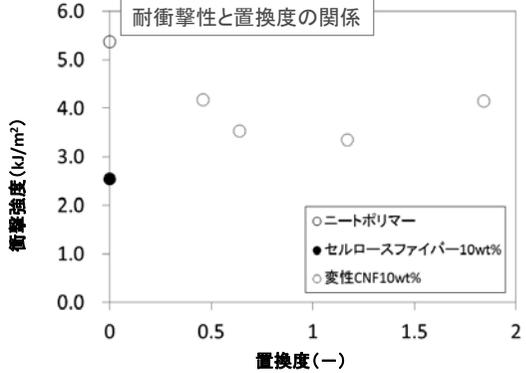
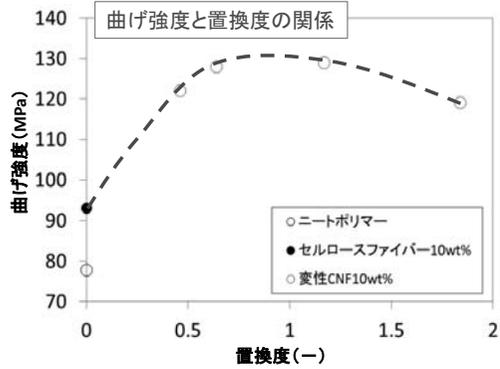
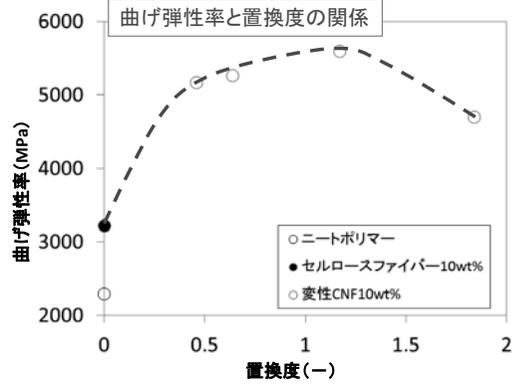
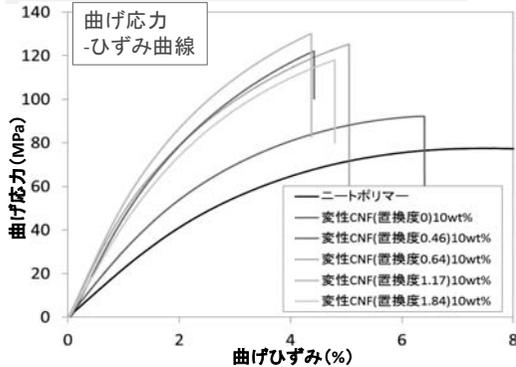


変性CNF強化PLA複合材料の特性 -HDT(0.45MPa), CTEの置換度依存性

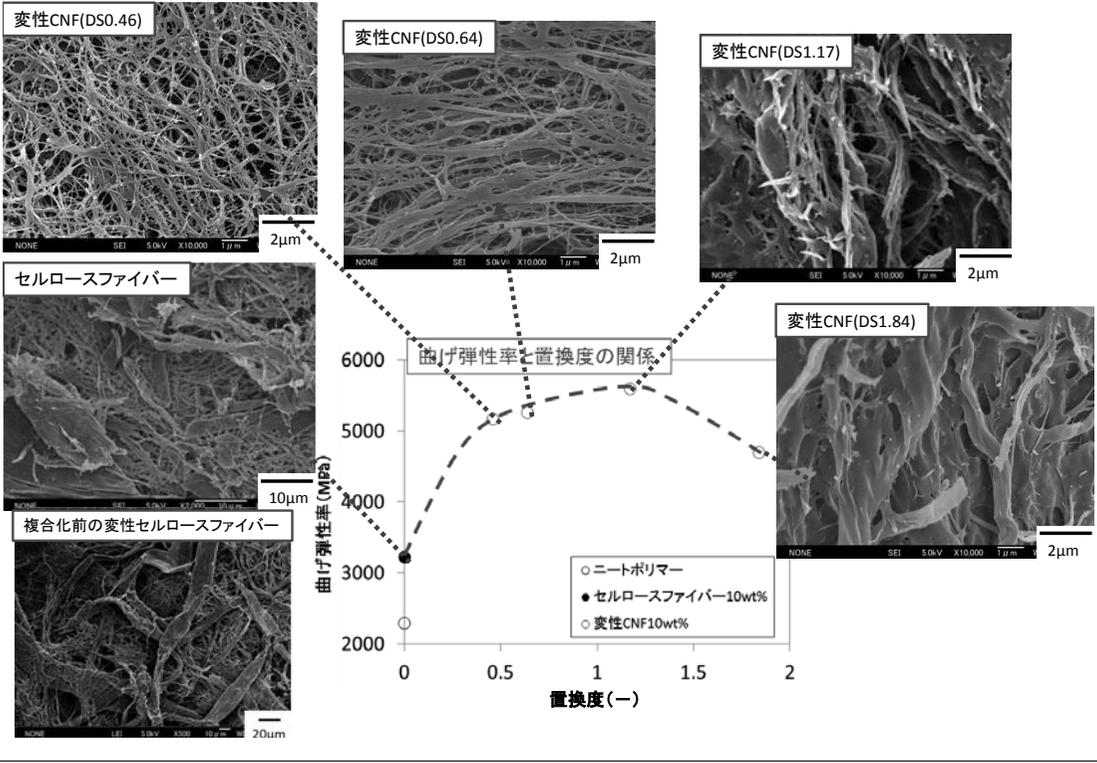


DS	HDT(°C)	線熱膨張・CTE (ppm/K)		
		(0-100°C)	0°C近辺	100°C近辺
-	0.45MPa	115	77.0	175
-	102	115	77.0	175
0	128	86.4	75.8	115
0.3	150	55.2	50.2	52.4
0.87	159	46.2	46.4	44.2
1.57	160	43.6	47.6	40.9
2.64	157	59.2	57.3	59.2

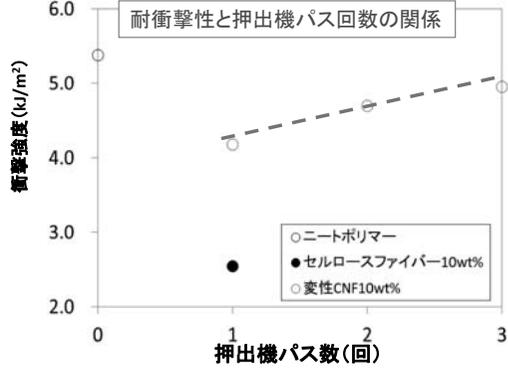
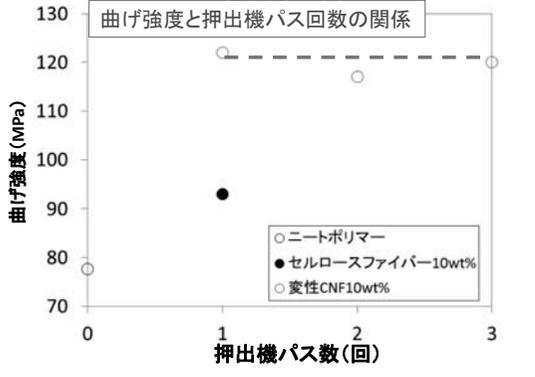
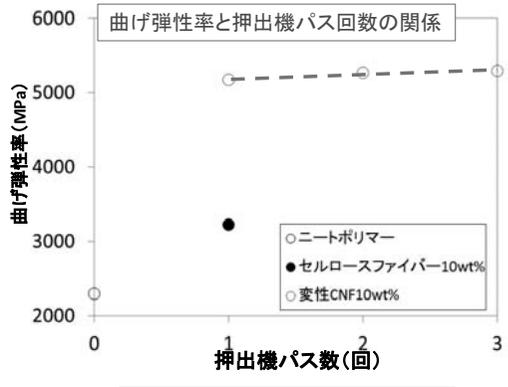
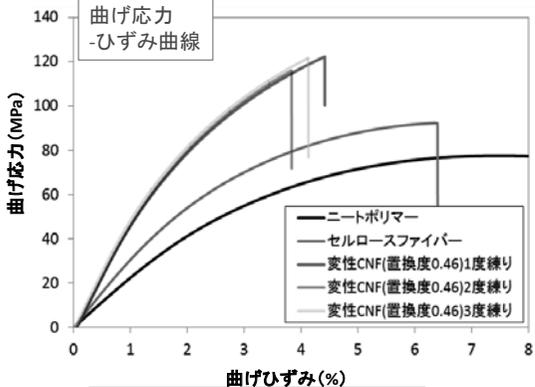
変性CNF強化POM複合材料の特性 変性度合が力学的特性に及ぼす影響



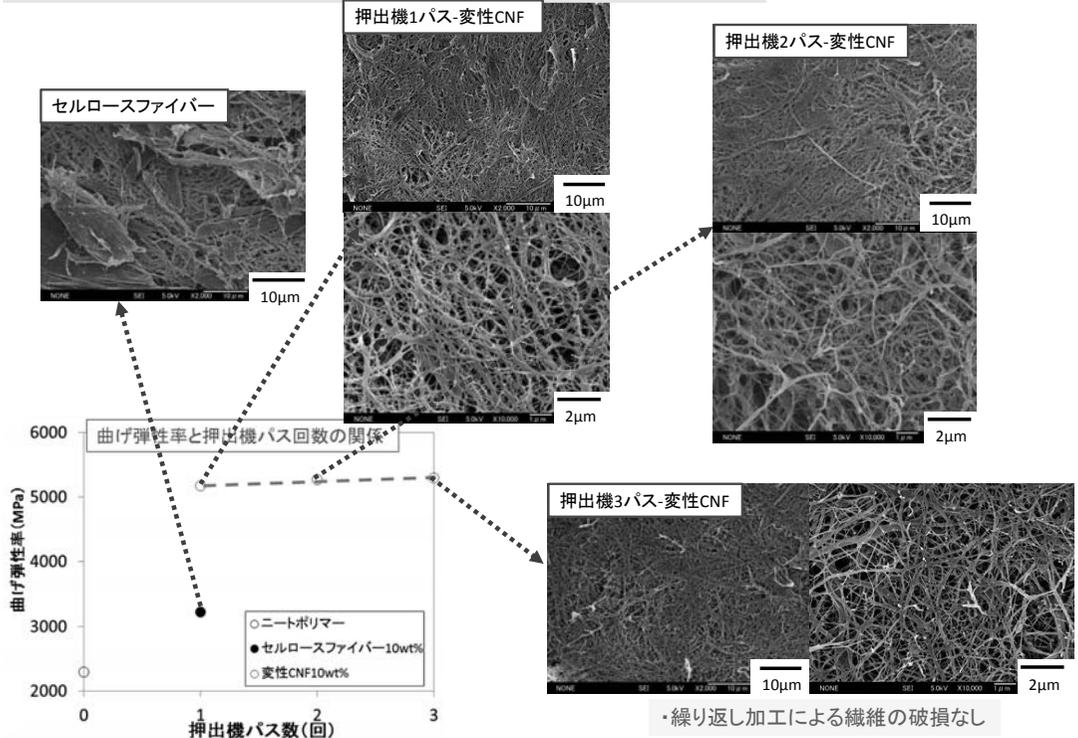
置換度によるPOMマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化 -POMを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



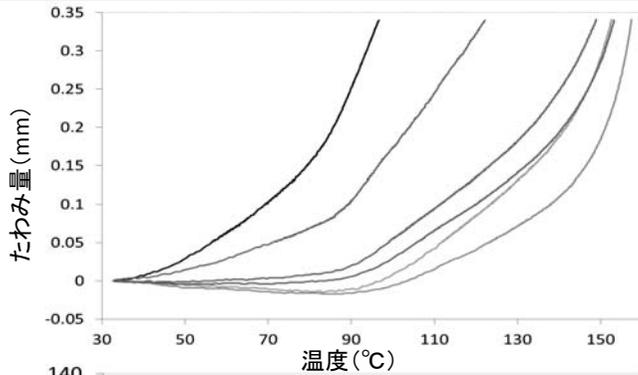
CNF (DS=0.46)/POMにおける繰り返し混練による曲げ特性および耐衝撃性の変化



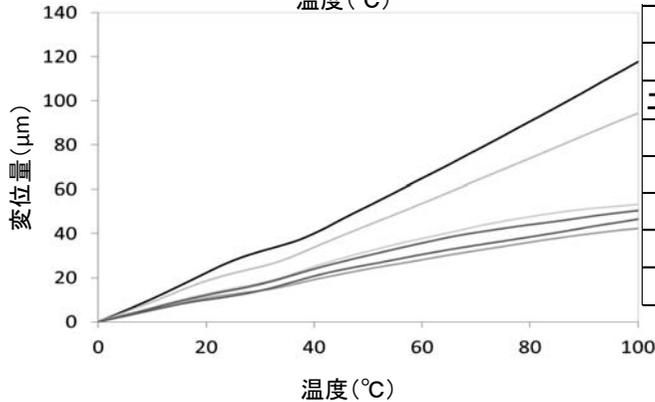
**CNF (DS=0.46)/POMにおける繰り返し混練による分散CNFの変化
-POMを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察**



変性CNF強化POM複合材料の特性 -HDT(1.80MPa), CTEの置換度依存性

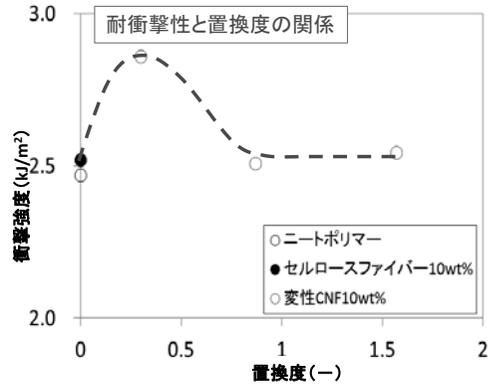
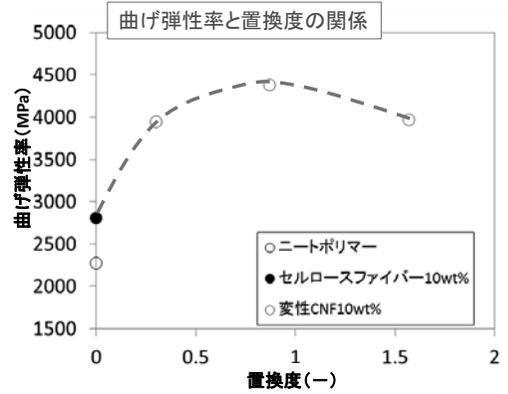
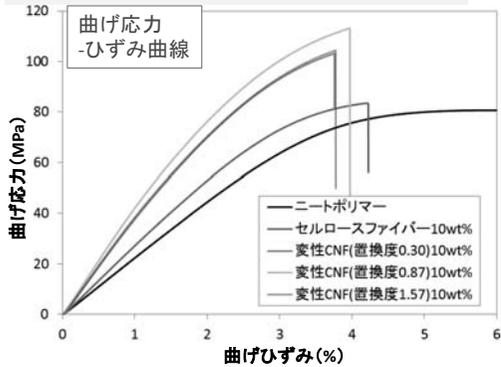


- ニートポリマー
- セルロースファイバー10wt%
- 変性CNF(置換度0.46)10wt%
- 変性CNF(置換度0.64)10wt%
- 変性CNF(置換度1.17)10wt%
- 変性CNF(置換度1.84)10wt%



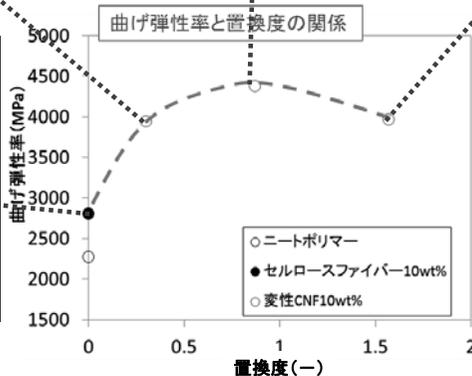
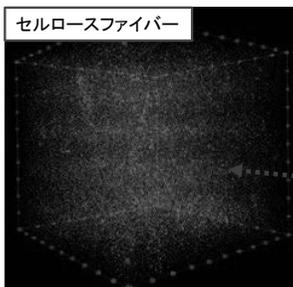
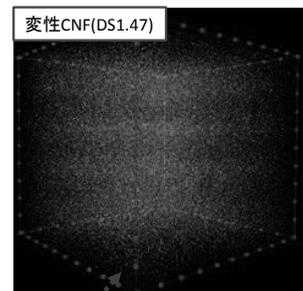
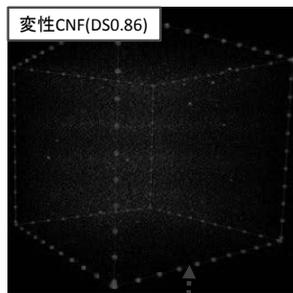
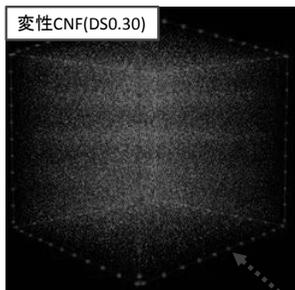
DS	HDT(1.80MPa) (°C)	線熱膨張・CTE (ppm/K)		
		(0-100°C)	0°C近辺	100°C近辺
-	97.1	118	111	130
ニートポリマー	97.1	118	111	130
0	123	94.3	92.7	101
0.46	157	56.7	63.4	47.7
0.64	152	42.4	54.0	36.7
1.17	153	46.6	53.5	41.3
1.84	149	50.5	60.1	36.8

変性CNF強化PBT複合材料の特性 変性度合が力学的特性に及ぼす影響

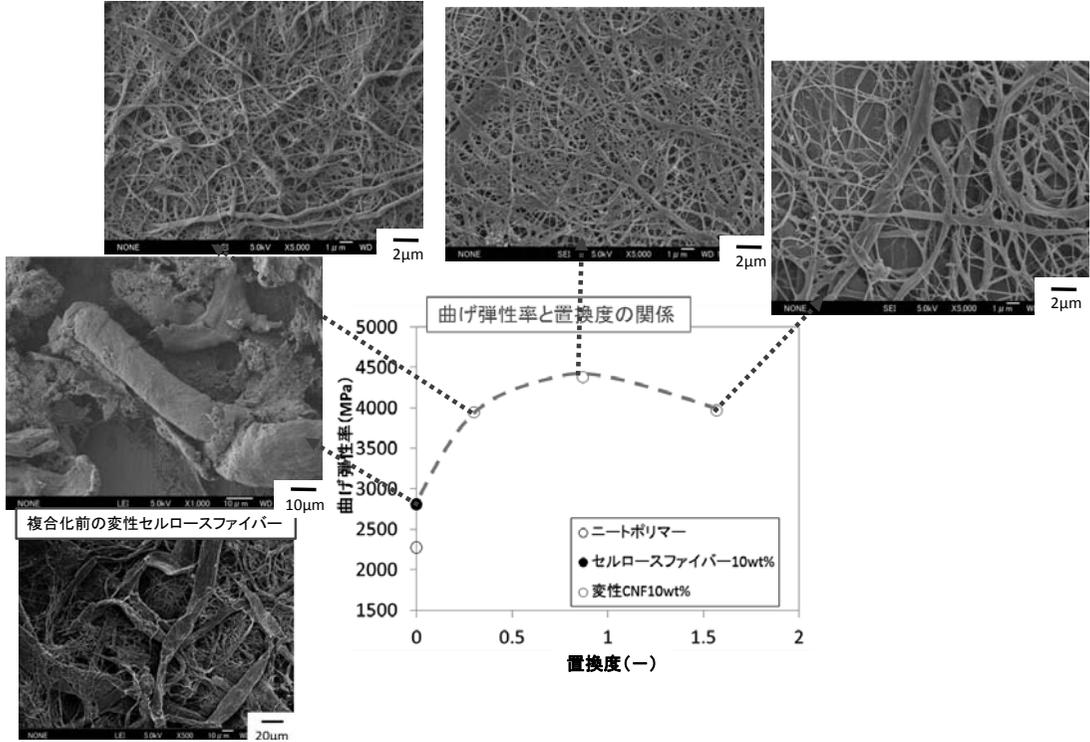


置換度によるPBTマトリクス内のセルローズファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)

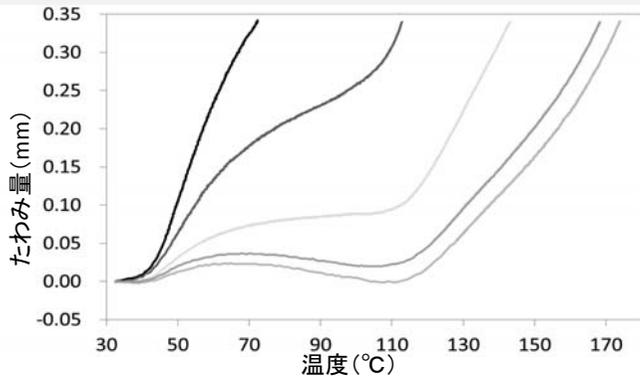
X-CTでは、
PBTとセルローズの識別はできない



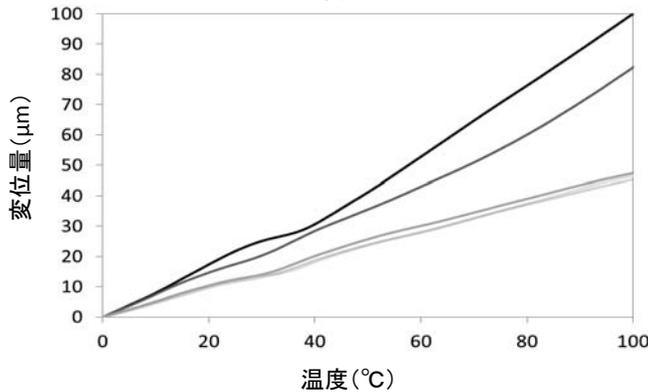
置換度によるPBTマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化
-PBTを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



変性CNF強化PBT複合材料の特性 -HDT(1.80MPa), CTEの置換度依存性

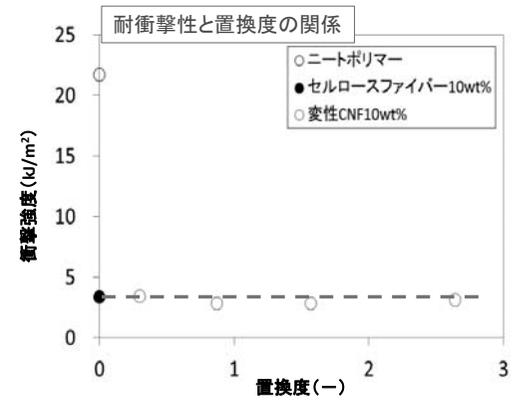
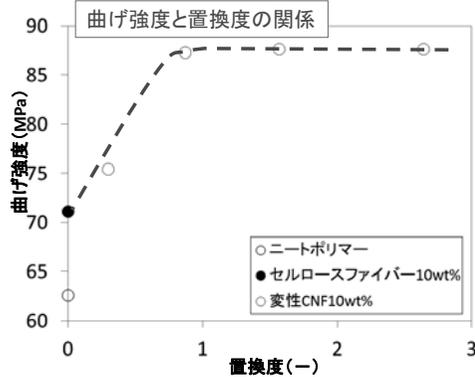
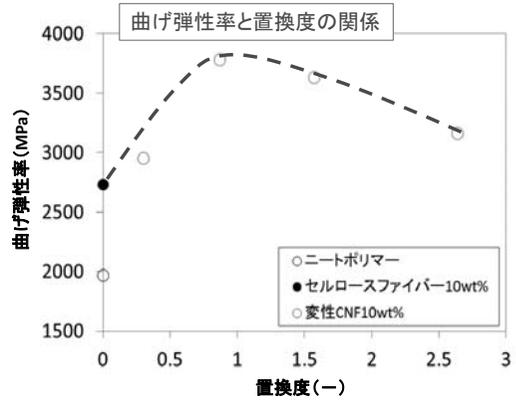
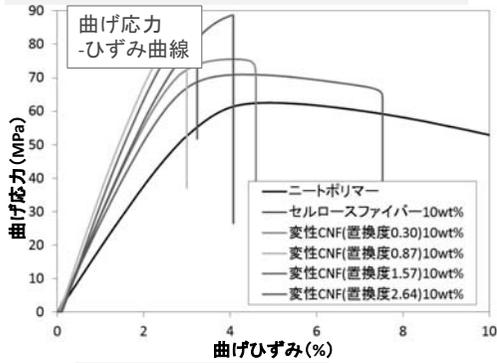


- ニートポリマー
- セルロースファイバー10wt%
- 変性CNF(置換度0.30)10wt%
- 変性CNF(置換度0.86)10wt%
- 変性CNF(置換度1.47)10wt%

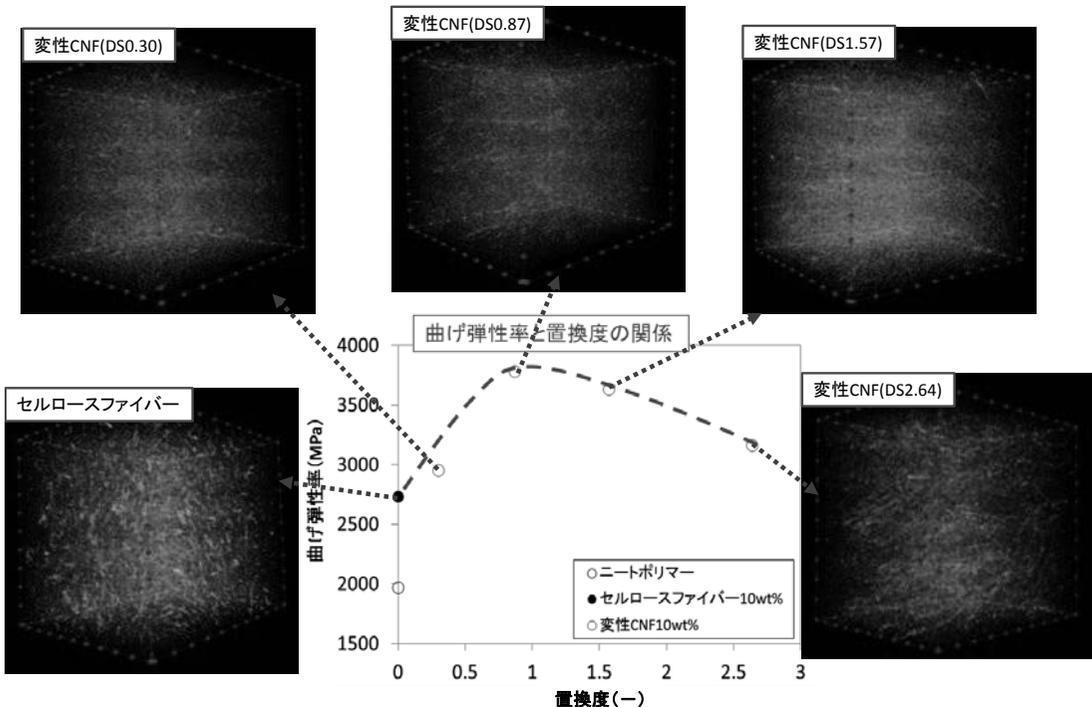


DS	HDT(°C)	線熱膨張・CTE (ppm/K)		
	1.8MPa	(0-100°C)	0°C近辺	100°C近辺
ニートポリマー	74.8	100.1	87.1	118
0	110.5	82.4	70.1	105
0.3	143.1	46.6	52.2	46.8
0.86	172.8	45.3	48.4	42.1
1.47	162.8	47.4	51.8	43.1

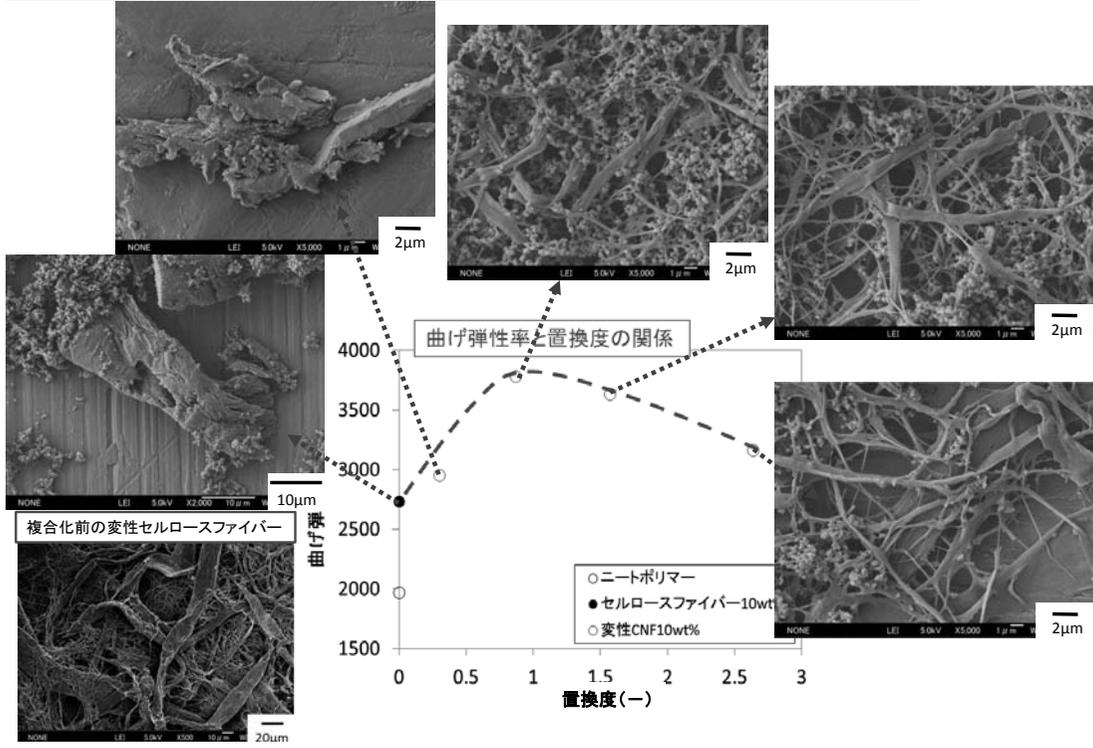
変性CNF強化ABS複合材料の特性
変性度が力学的特性に及ぼす影響



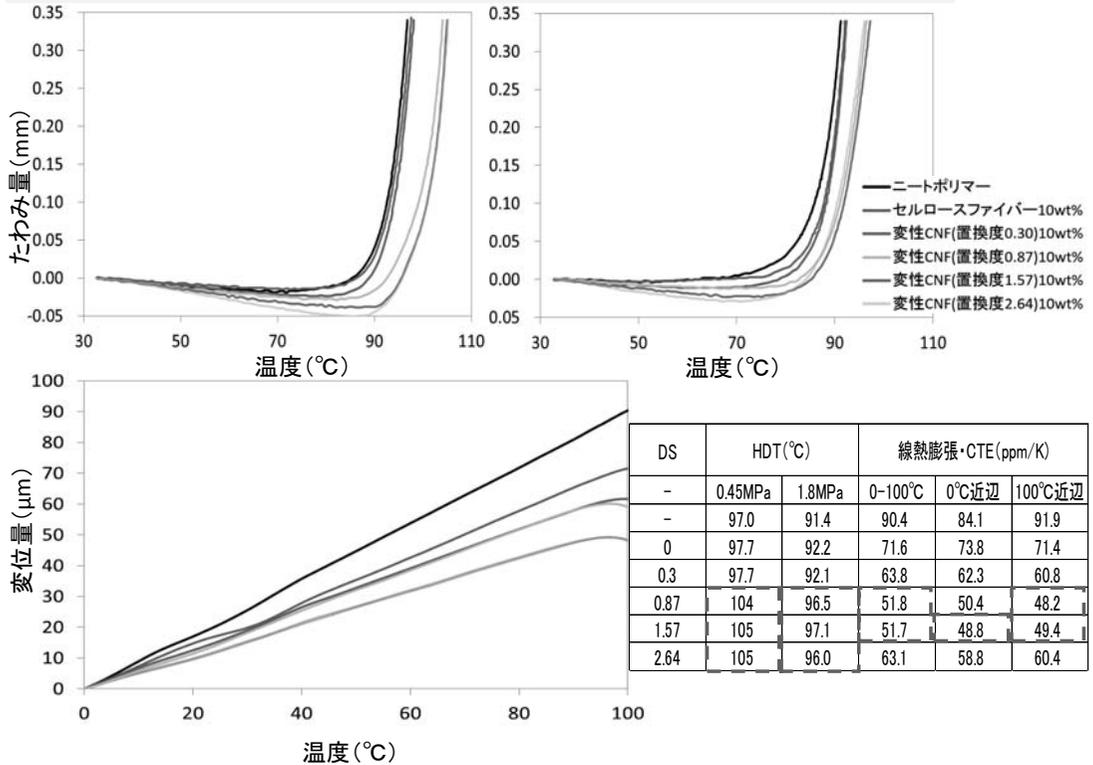
置換度によるABSマトリクス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)



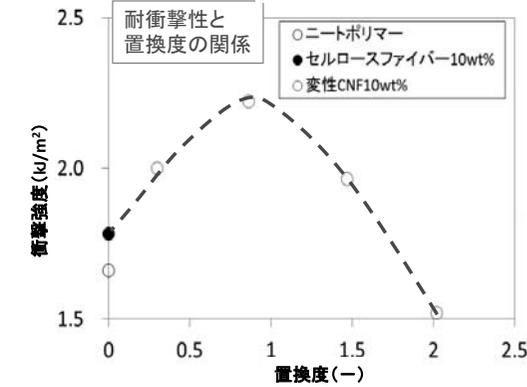
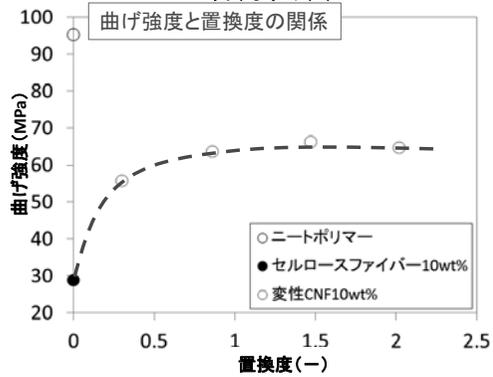
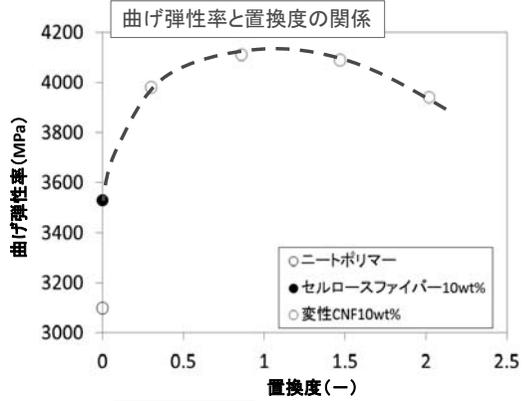
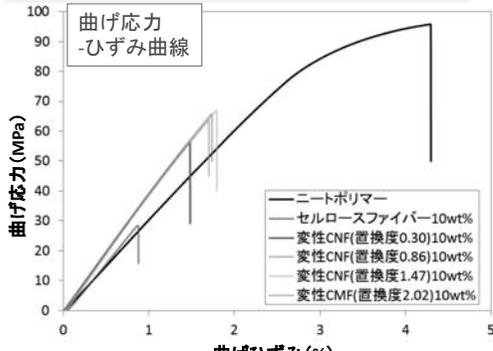
置換度によるABSマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化
-ABSを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



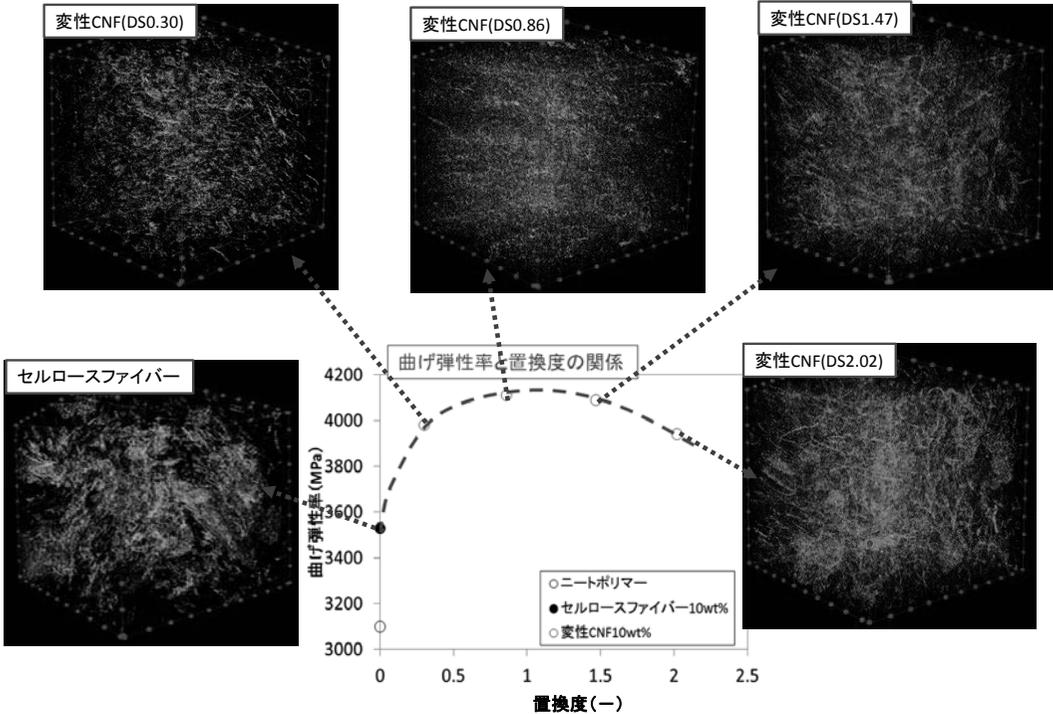
変性CNF強化ABS複合材料の特性 -HDT(0.45, 1.80MPa), CTEの置換度依存性



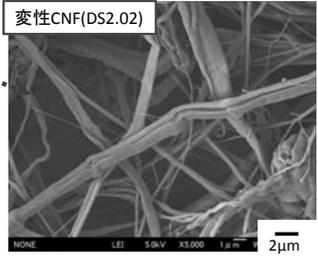
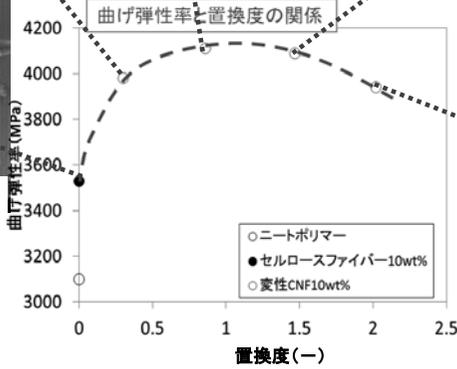
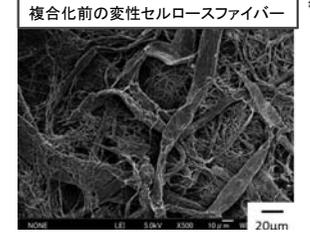
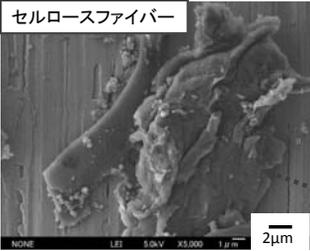
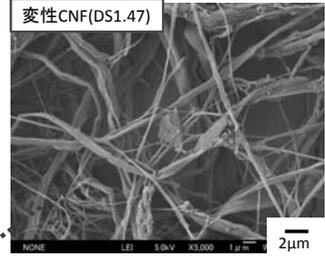
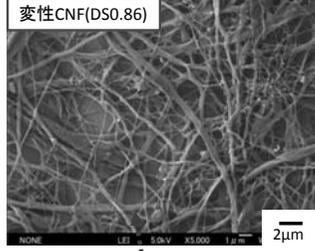
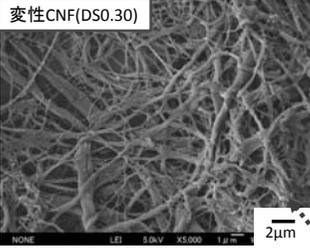
変性CNF強化PS複合材料の特性 変性度合が力学的特性に及ぼす影響



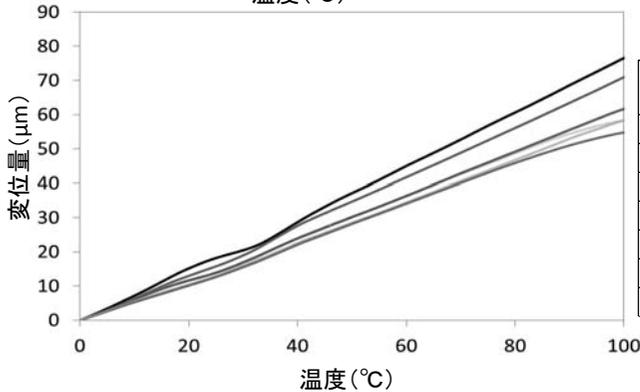
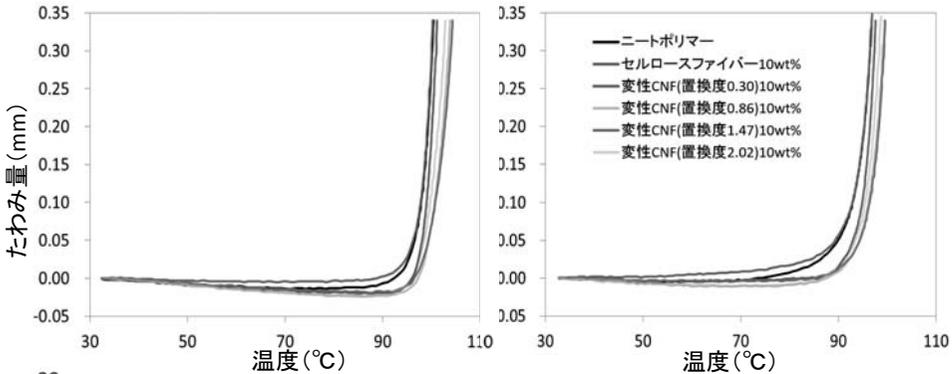
置換度によるPSマトリクス内のセルローズファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)



置換度によるPSマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化
-PSを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察

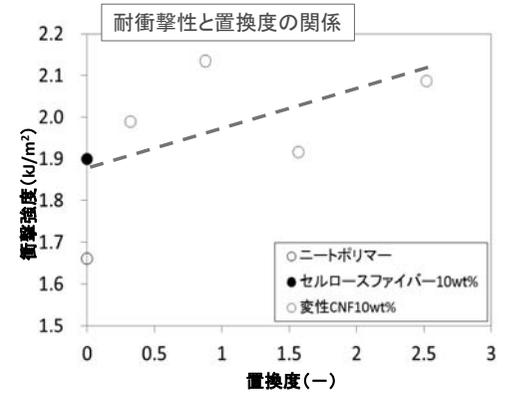
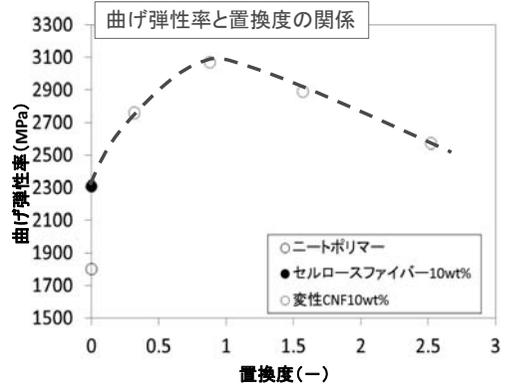
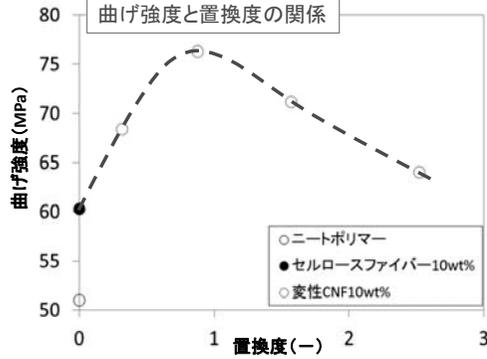
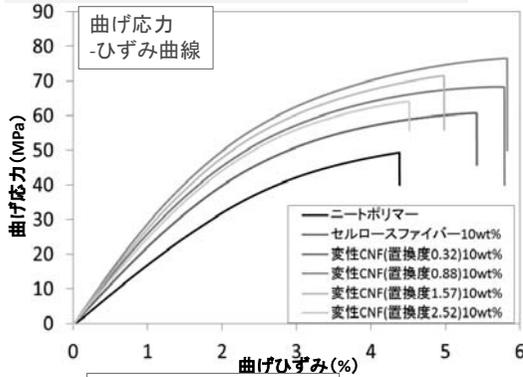


変性CNF強化PS複合材料の特性 -HDT (0.45, 1.80MPa), CTEの置換度依存性

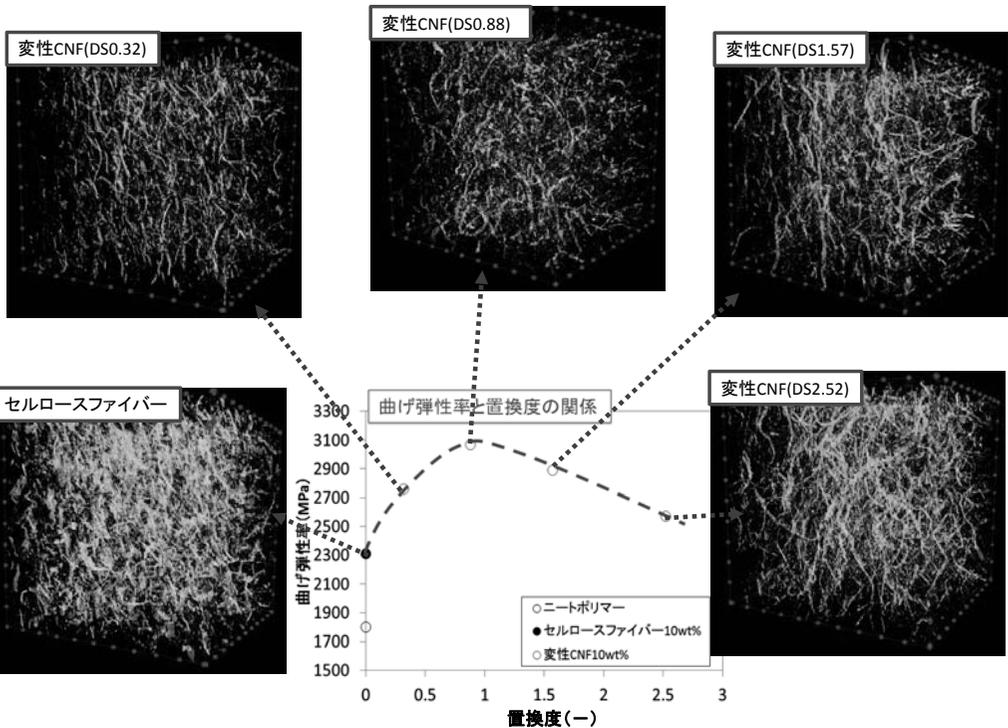


DS	HDT (°C)		線熱膨張・CTE (ppm/K)		
	0.45MPa	1.8MPa	0-100°C	0°C近辺	100°C近辺
ニートポリマー	100	96.9	76.6	72.8	79.4
0	100	96.8	71.0	63.1	73.7
0.3	101	97.4	61.7	55.7	62.7
0.86	104	99.4	58.4	51.5	59.3
1.47	104	99.6	54.7	50.7	48.9
2.02	103	98.4	58.1	55.2	51.8

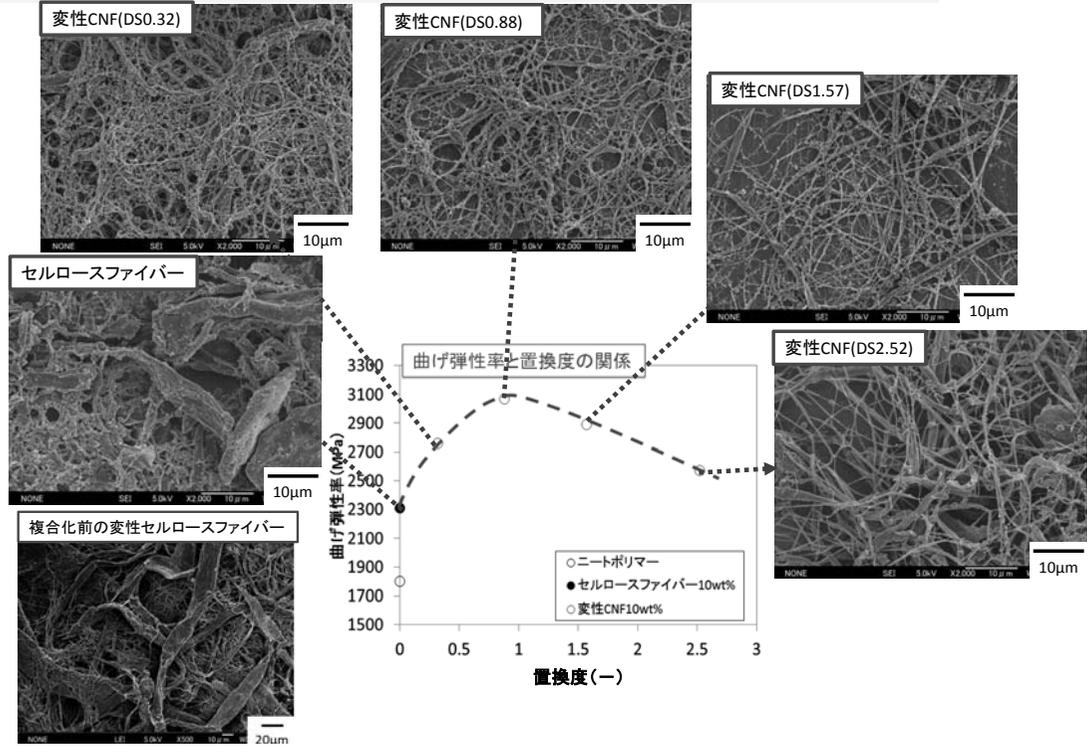
変性CNF強化MAPP複合材料の特性 変性度合が力学的特性に及ぼす影響



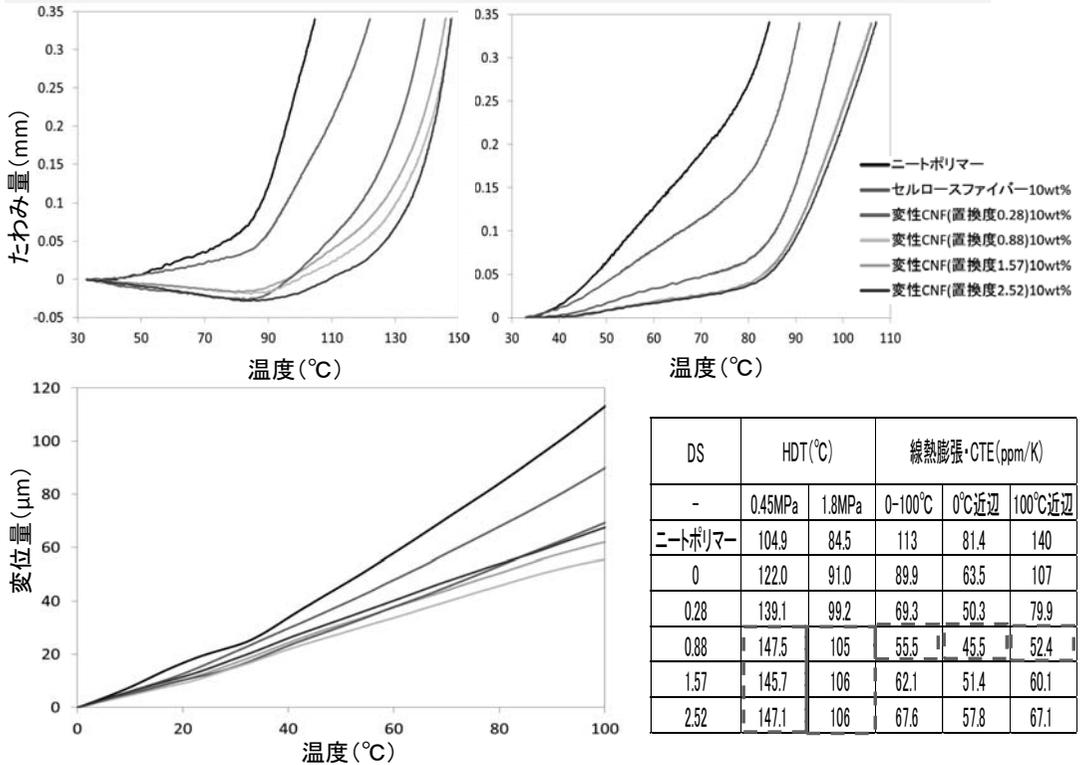
置換度によるMAPPマトリクス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)



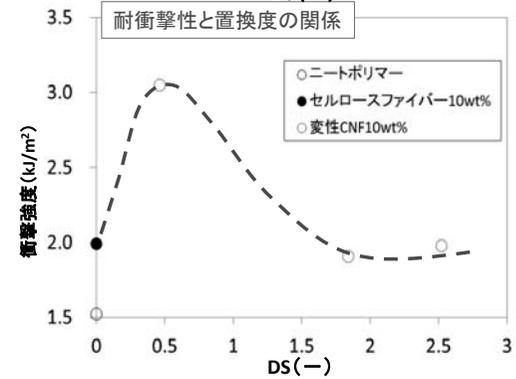
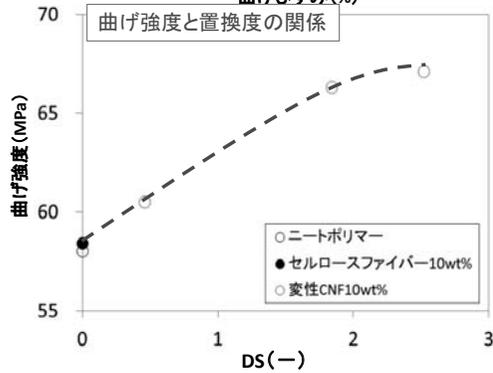
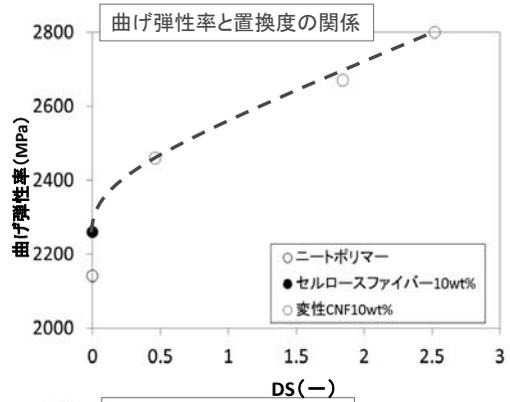
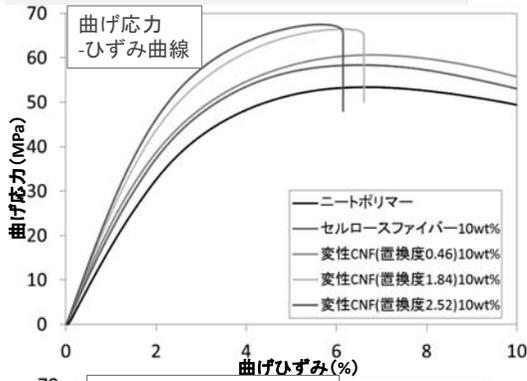
置換度によるMAPPマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化
-MAPPを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



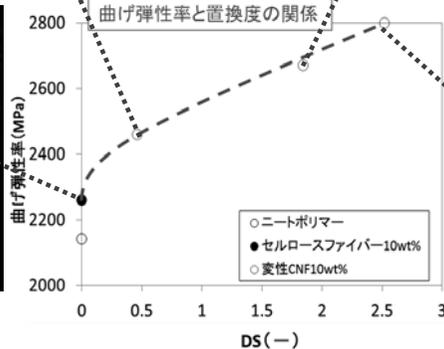
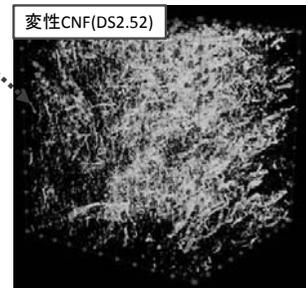
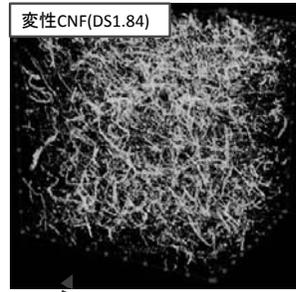
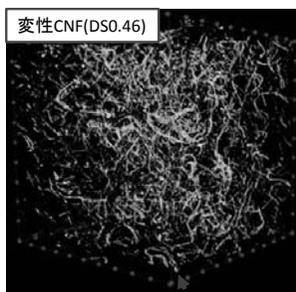
変性CNF強化MAPP複合材料の特性 -HDT(0.45, 1.80MPa), CTEの置換度依存性



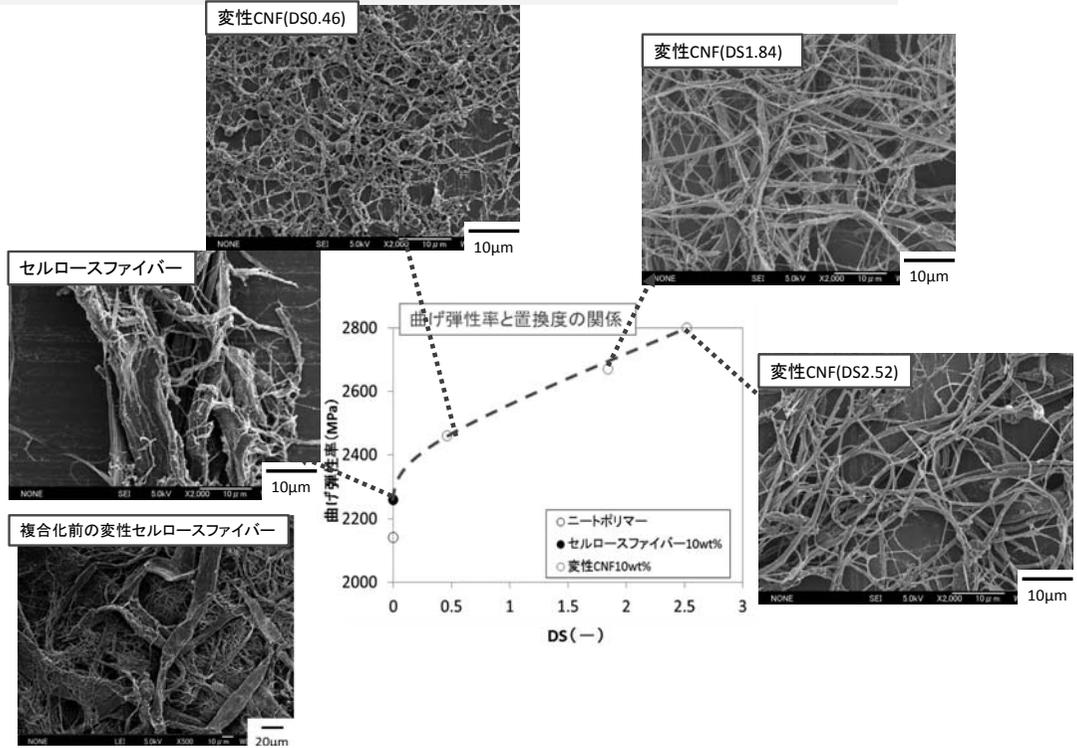
変性CNF強化PP複合材料の特性
変性度合が力学的特性に及ぼす影響



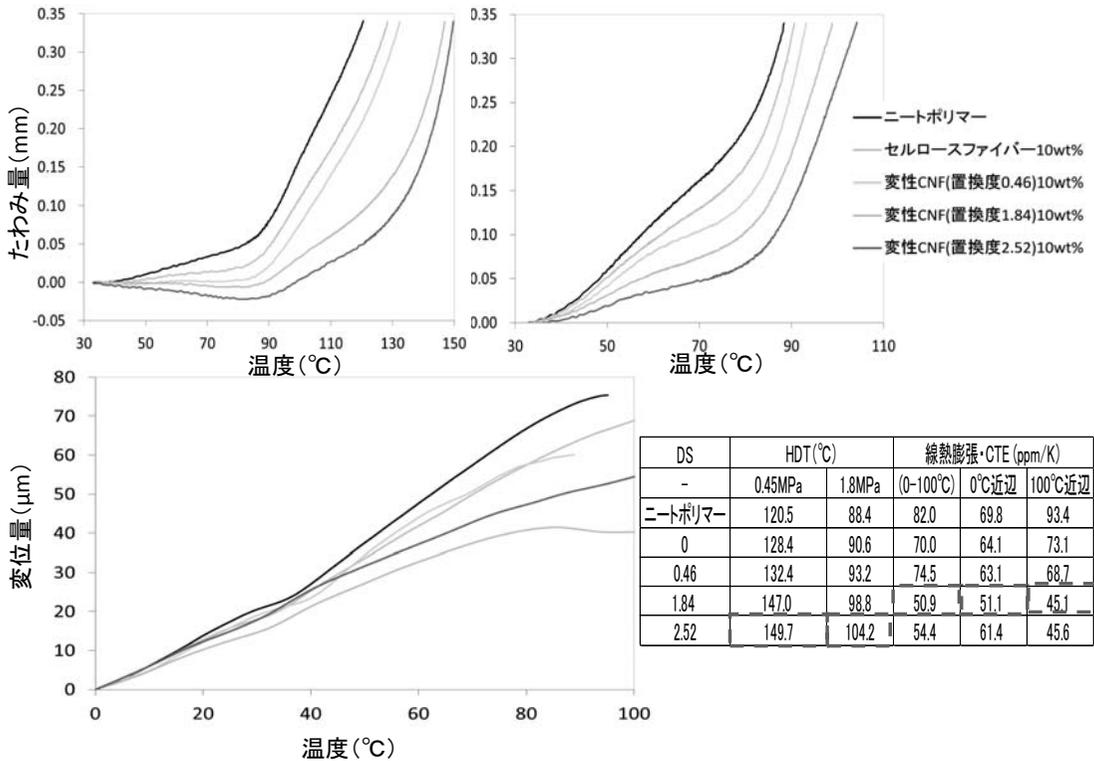
置換度によるPPマトリクス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)



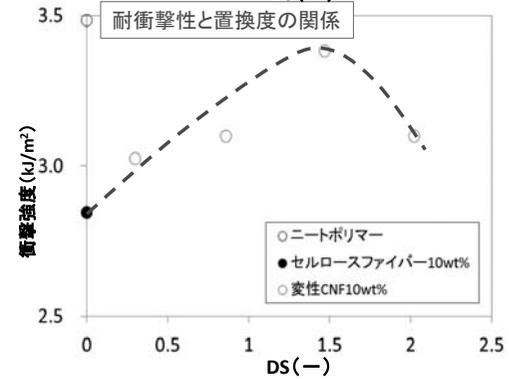
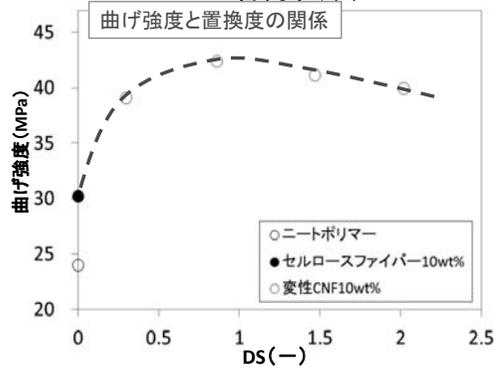
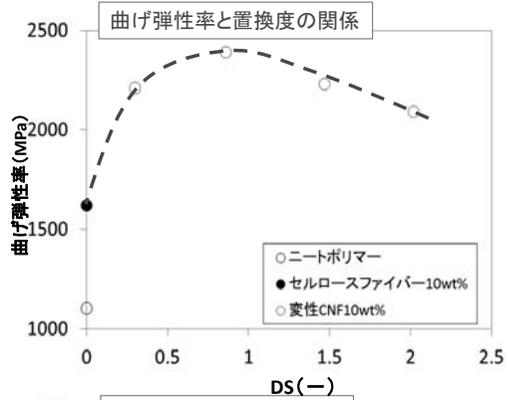
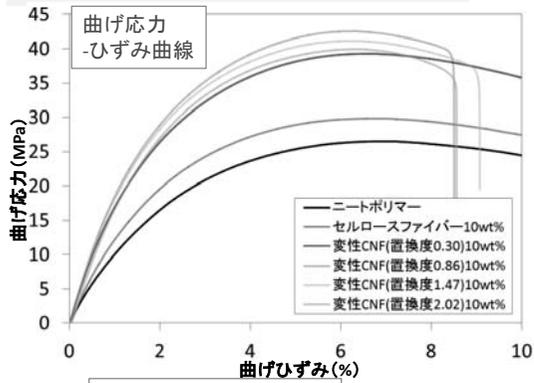
置換度によるPPマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化
-PPを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



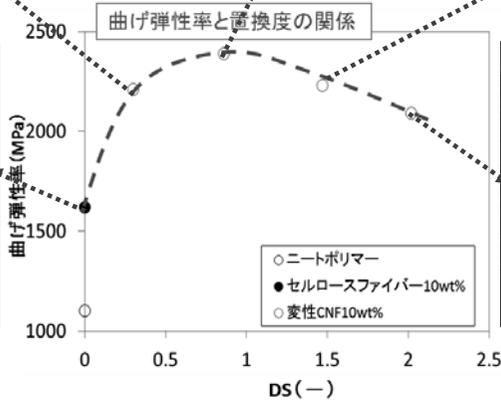
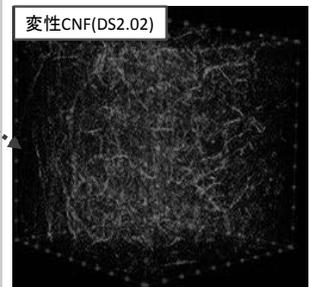
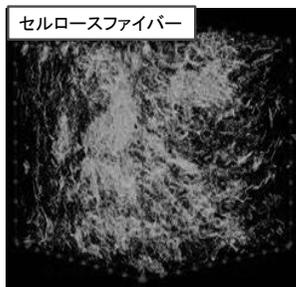
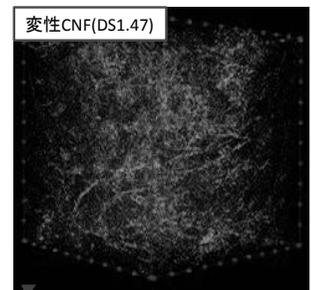
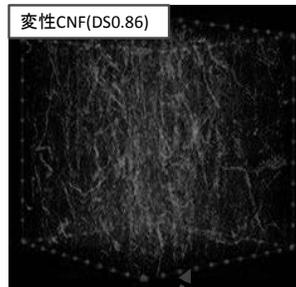
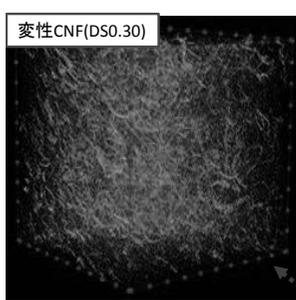
変性CNF強化PP複合材料の特性 -HDT(0.45, 1.80MPa), CTEの置換度依存性



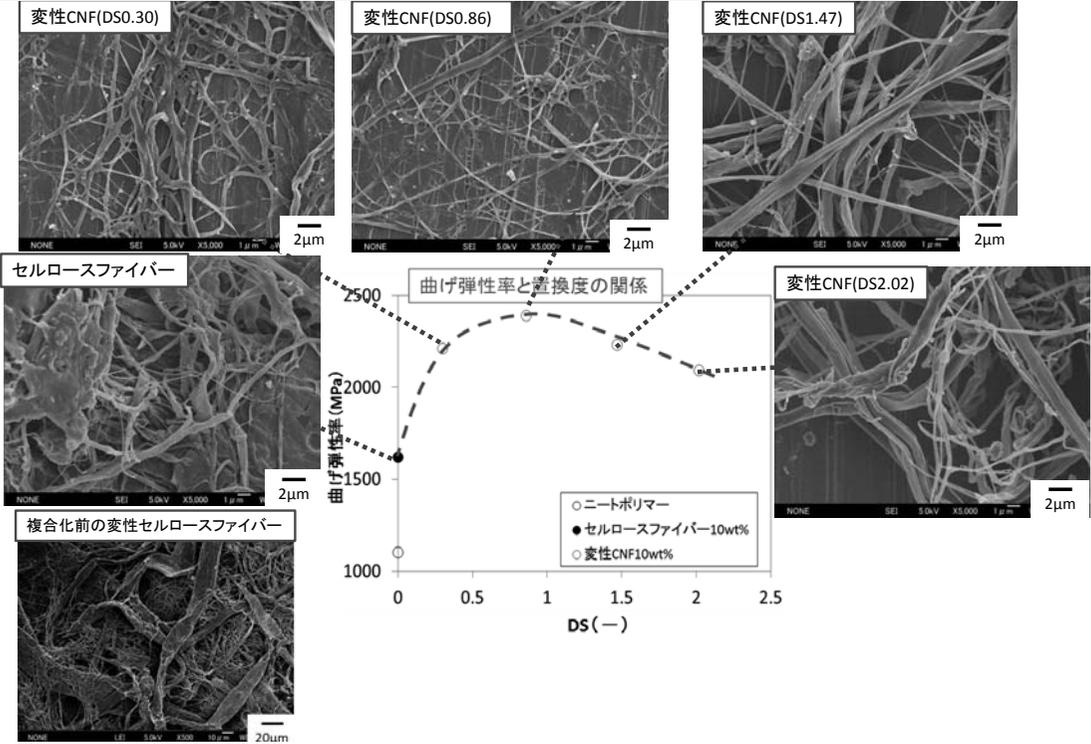
変性CNF強化PE複合材料の特性
変性度合が力学的特性に及ぼす影響



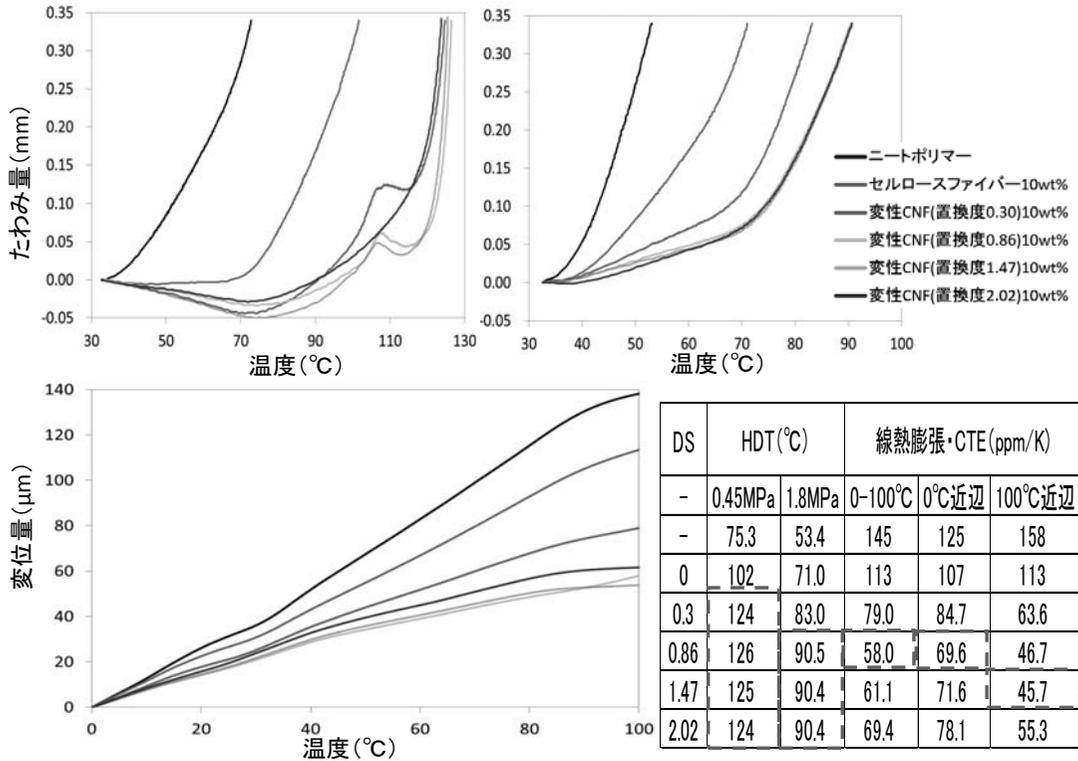
置換度によるPEマトリクス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)



置換度によるPEマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化
-PEを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



変性CNF強化PE複合材料の特性 -HDT(0.45, 1.80MPa), CTEの置換度依存性



「高植物度 CNF 材料の開発」

星光 P M C (株)

関口 尊文氏

高植物度 CNF材料の開発

星光PMC株式会社 関口尊文

1

1. 概要

木材細胞の構造・特長を活かした熱可塑性材料の開発

化学変性パルプ



ろ過
乾燥



乾燥シート



熱圧
成形



高植物度
成形体



	植物度	密度 (g/cm ³)	弾性率 (GPa)	強度 (MPa)	線熱膨張係数 (ppm/K)	同じ剛性で 比較した重量比
高植物度 成形体	99%	1.4	11	217	15	1
鋼鉄		7.8	210	200-1200	13	2.4
アルミ		2.7	70	200-450	24	1.2

高植物度

鋼鉄並みの
線熱膨張係数

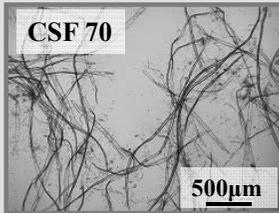
軽量



2

2. 原料(微細化リグノパルプ)

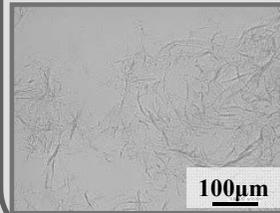
リファイナー



未解繊繊維
繊維長: 数mm
繊維径: 数十µm

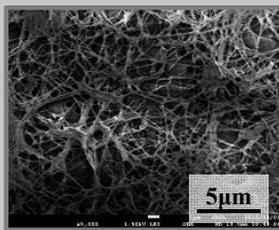
解繊繊維
繊維長: 数百µm
繊維径: 数µm

ビーズミル



解繊に伴い
短繊維化した
0.75%でゲル状
繊維長: 数百µm
繊維径: 数µm

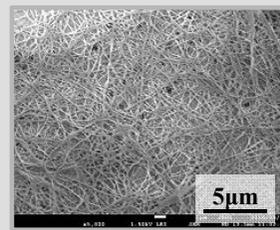
グラインダー



1.0%でゲル状

繊維長: 数十µm
繊維径: 数十nm

高圧ホモジナイザー



繊維径が比較的
揃っている
0.1%では水のような
流動性

繊維長: 数十µm
繊維径: 数十nm

3

星光PMC株式会社

3. 変性リグノパルプ

外観

備考

置換度: 低



ろ水性: ○
濃度: 10%
外観: 粘土状
植物度: 99%

置換度: 中



ろ水性: △
濃度: 5%
外観: ペースト状
植物度: 96%

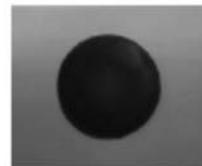
置換度: 高



ろ水性: ×
濃度: 2%
外観: スラリー状
植物度: 93%

加熱、加圧後の外観

変性



樹脂状

未変性



紙状のまま

- ・変性率が高すぎると、濃縮が困難。
- ・軽微な変性で熱可塑性を付与できた。

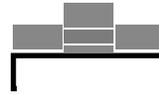
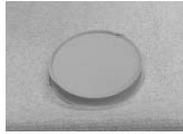
4

星光PMC株式会社

4. 熱圧成形体



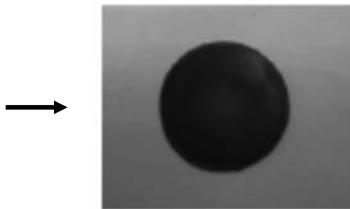
円筒形にろ過



圧搾
25MPa

荷重下で
乾燥

熱プレス
200℃
30MPa



熱圧成形体

物性値

曲げ弾性率: 11GPa

曲げ強さ: 217MPa

密度: 1.35g/cm³

線熱膨張率: 15 ppm/K

5

星光PMC株式会社

5. まとめ

- ・ リグノセルロースに軽微な変性を加え、高植物度な熱可塑性材料を開発した。
- ・ CNFの特徴（高弾性・低線熱膨張・軽量）を活かしている。

	植物度	密度 (g/cm ³)	弾性率 (GPa)	強度 (MPa)	線熱膨張係数 (ppm/K)	同じ剛性で 比較した重量比
高植物度 成形体	99%	1.4	11	217	15	1
鋼鉄		7.8	210	200-1200	13	2.4
アルミ		2.7	70	200-450	24	1.2

高植物度

鋼鉄並みの
線熱膨張係数

軽量

6. 今後の検討課題

製造効率の向上

大型かつ三次元的な形状の成形

6

星光PMC株式会社

パルプ解繊によるCNFシートの開発
～塗工法によるCNFシートの作製～

高知県立紙産業技術センター

鈴木 慎司氏

ナノセルロースシンポジウム2017

『部素材産業-CNF研究会』

～平成28年度CNFに係る公設試研究者向けの勉強会～

パルプ解繊によるCNFシートの開発 ～塗工法によるCNFシート作製～

高知県立紙産業技術センター
加工技術課 鈴木慎司

1. 出発原料

理想: 木粉から低温(100℃以下)で脱リグニン、脱ヘミセルロースしてCNFスラリー製造

メリット: ナノ化の進行したCNFが容易に得られる

デメリット: 脱リグニンに時間がかかる 量産が難しい

現実: 市販パルプシートを購入してCNFスラリー製造

	国内パルプ(ウェットパルプ)	輸入パルプ(ドライパルプ)
水分率	約50%	約10%
入手しやすさ	1ベール約500kg(水分込) 保管できない	1ベール約200kg 保管できる
CNF化しやすさ	低温処理品より解繊しにくい ドライパルプよりは解繊しやすい	解繊しにくい

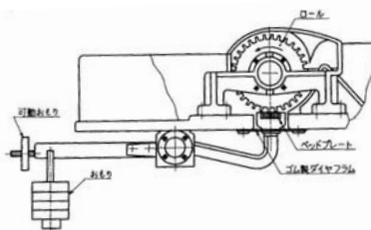
2. 前処理

前処理なしにCNF化しようとする

- ・CNF化が進みにくい
- ・CNF製造装置で詰まり等のトラブルが発生

ビーターで前処理を実施

- ・当センターではろ水度CSF100mlを目安に
- ・CNF製造装置内でパルプと水が分離しづらくなりトラブル減少
- ・CNF化も進みやすくなる



3. CNF製造装置

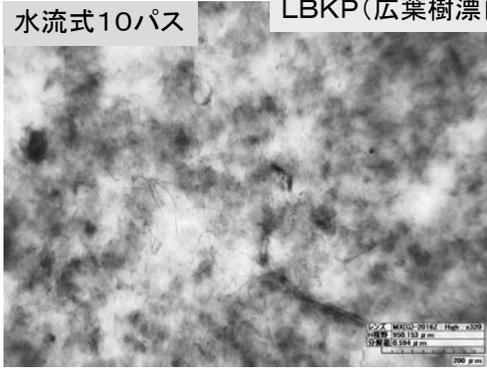
当センターでは2種類の装置を保有

方式	水流式	石臼式
製造メーカー	株式会社スギノマシン	増幸産業株式会社
メリット	異物混入しにくい 製造条件が安定	ノズルが詰まる心配がない いろいろな原料を処理できる
デメリット	ノズル詰まりが心配	石臼の状態が変わるなど 実験条件の再現が難しい
処理能力 (当センター保有)	約50L/h	直径6インチの石臼 石臼のクリアランスで大きく変化

「平成26年度補正 経済産業省
地域オープンイノベーション促進
事業」の補助により導入

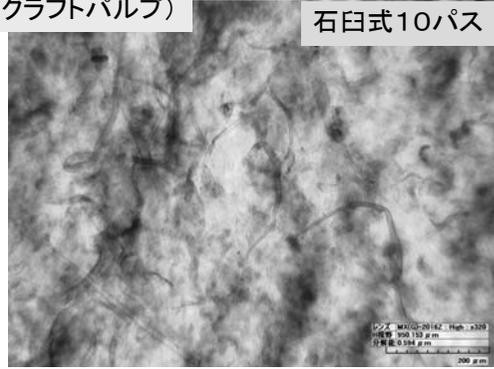
製造したCNFスラリーをC染色液(JIS P8120)で染色して光学顕微鏡観察
いずれの装置でも10パスでは解繊されていない繊維が観察できる

水流式10パス

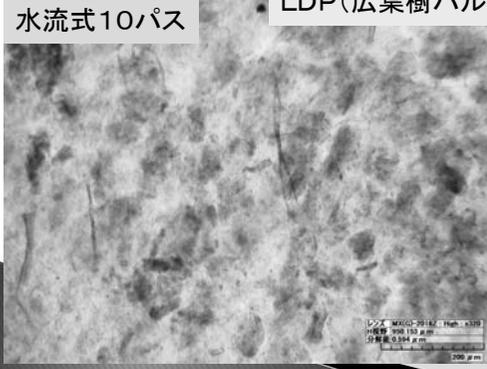


LBKP(広葉樹漂白クラフトパルプ)

石臼式10パス

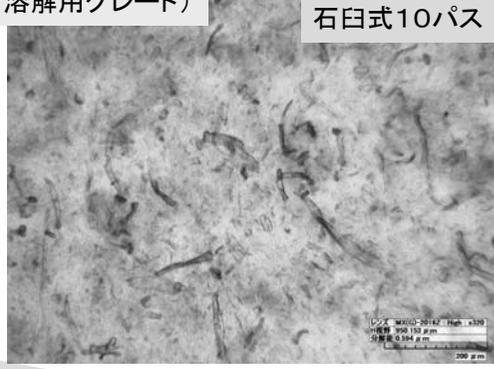


水流式10パス



LDP(広葉樹パルプ溶解用グレード)

石臼式10パス

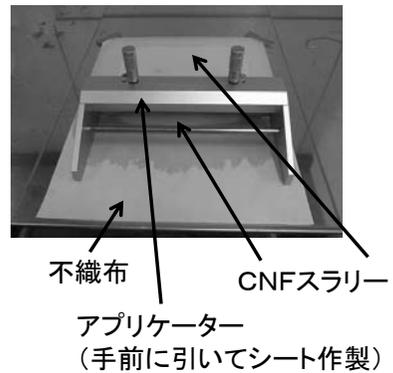


4. CNFシートの作製

①塗工

不織布にアプリケーターを使用してCNFを塗布

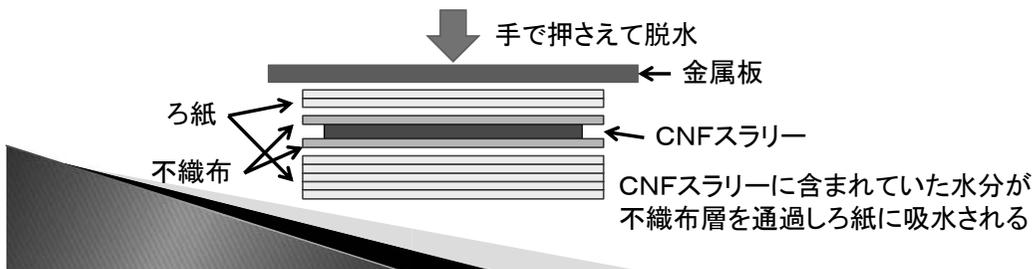
不織布は平滑、透水性がある、CNF乾燥時に剥離できるものを選定する
(廣瀬製紙株式会社05TH-46を使用)



②脱水

上記シートの上に不織布を被せてろ紙に挟み脱水する

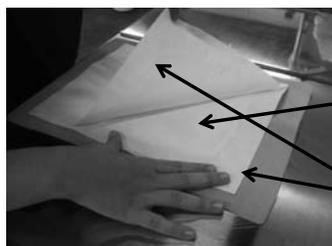
要点: 脱水を数回繰返しCNF濃度を10%程度まで高める



③乾燥

105℃に設定した回転乾燥機で乾燥する
乾燥後にCNFシートを剥がす

要点: 収縮応力が大きいので固定すること
完全に乾燥させること



乾燥したCNFシート

不織布

塗工の例

工程	CNF濃度	シート厚み
塗工時	2%	1000μm
脱水時	約10%	200μm
乾燥後	100%	20μm

5. まとめ

- ・市販パルプを用いてCNFを製造した
処理方法、回数によりCNF解繊の度合いは変化した
染色して光学顕微鏡観察を行った
→ナノ化していない繊維が観察ができた
- ・CNFシートを作製した
CNFスラリーを塗工、脱水、乾燥してCNFシートが得られた
高強度、高弾性率なCNFシートが得られた
ガスバリア性の高いCNFシートが得られた
(兵庫県立工業技術センター佐伯様より報告)

パルプ解繊によるCNFシートの開発
～ガスバリア性と包装材としての評価～

兵庫県立工業技術センター

佐伯 光哉氏

ナノセルロースシンポジウム2017

『部素材産業-CNF研究会』
～平成28年度CNFに係る公設試研究者向けの勉強会～

パルプ解繊によるCNFシートの開発

～ガスバリア性と包装材としての評価～

兵庫県立工業技術センター
材料・分析技術部 佐伯 光哉

■ 実験で使用したCNFシートについて

高知県立紙産業技術センターにおいて水流式加工機、石臼式加工機により機械的解繊後、厚さ約20umにシート化した以下の試料

- | | |
|----------------------------|---------------------------|
| ◆ LBKP(広葉樹漂白クラフトパルプ) | ◆ LDP(広葉樹パルプ溶解用グレード) |
| ✓ 水流式解繊装置 20回処理 LBKP- S 20 | ✓ 水流式解繊装置 10回処理 LDP- S 10 |
| ✓ 水流式解繊装置 10回処理 LBKP- S 10 | ✓ 石臼式解繊装置 10回処理 LDP- M 10 |
| ✓ 石臼式解繊装置 10回処理 LBKP- M 10 | |

■ CNFシートについての検討課題

- ◆ ガスバリア性の比較
 - ✓ 酸素に対するバリア性評価
 - ✓ 水蒸気に対するバリア性評価
 - ✓ バリア性の湿度依存性の評価
- ◆ 包装材としての応用を考えた吸湿時の酸素バリア性保持について
 - ✓ バリア性の低下を抑制する方法を提案

➡ 積層複合化シートの試作と評価

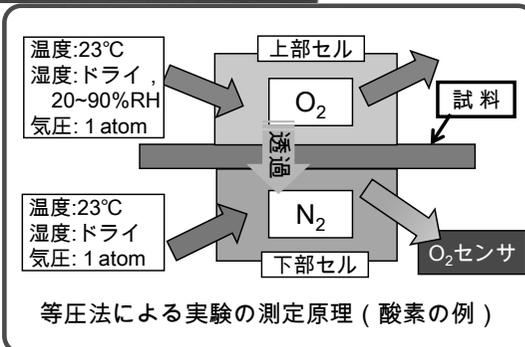
■ ガスバリア性評価に使用した測定装置

3

◆ 経済産業省平成26年度補正「地域オープンイノベーション促進事業」により導入



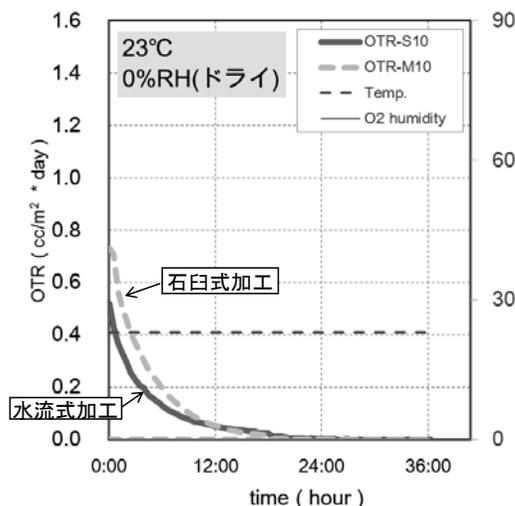
メーカー名	Systech Illinois (米国)
型式	Model 7002 / 8001
仕様	(1) 測定原理: 等圧法 (2) OTR(酸素): 0.01 ~ 200 (cc/m ² *day) (3) WVTR(水蒸気): 0.002 ~ 5(g/m ² *day) (4) 温度: ~50°C、湿度: ~90%RH
対象試料	フィルム (100mm×100mm以上、100μm以下)、容器、袋



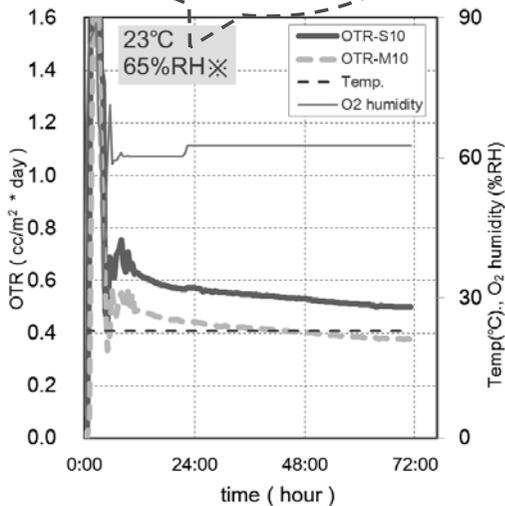
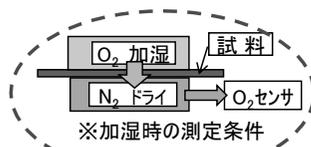
■ 酸素透過率の測定

4

ドライ条件では比較した両者の酸素透過率は、OTR=0.01(cc/m²*day)以下



乾燥時の酸素透過率の経時変化を比較

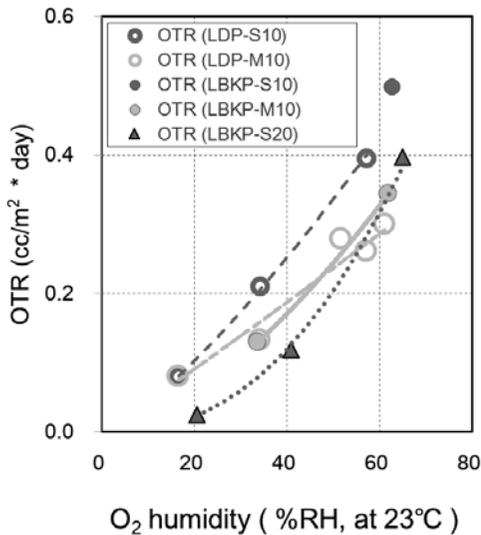


加湿時の酸素透過率の経時変化を比較

測定条件: 片面(酸素側)のみ加湿

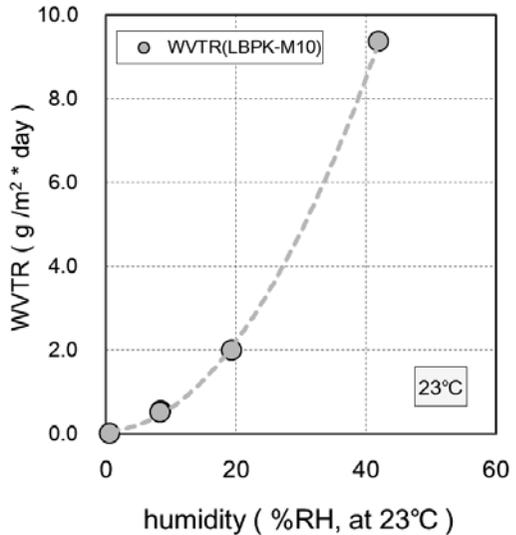
■ 酸素、水蒸気透過率の湿度依存性について

5



CNF試料と酸素透過率の湿度依存

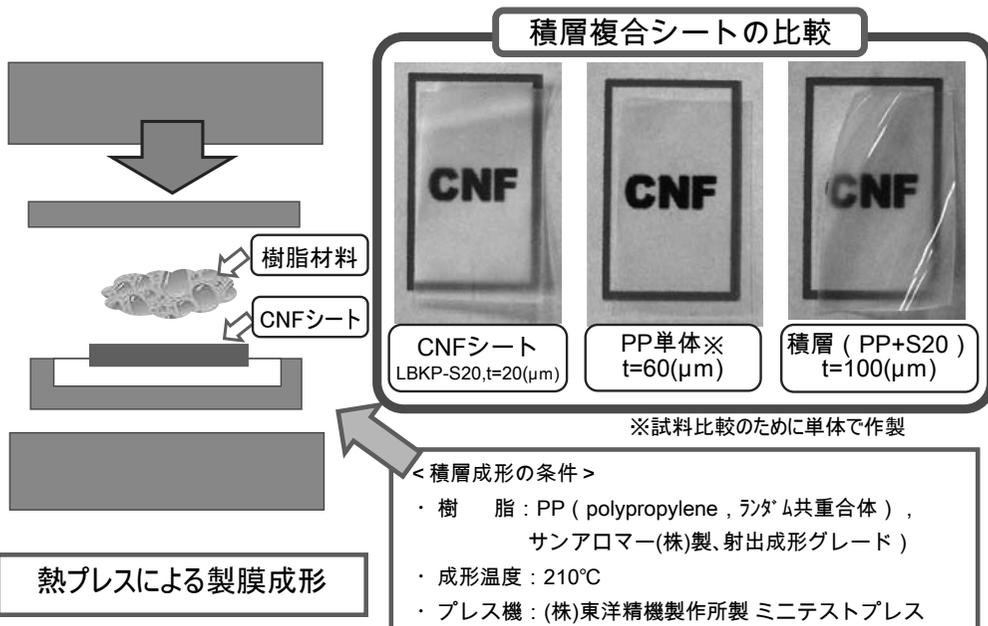
測定条件：片面(酸素側)のみ加湿



水蒸気透過率の湿度依存性

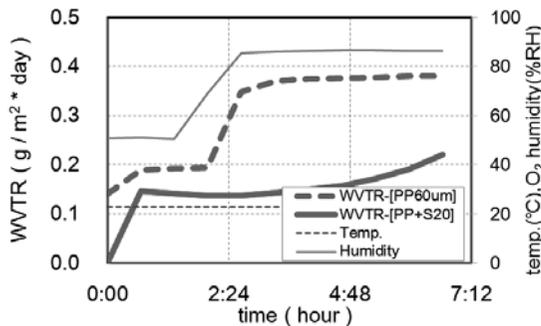
■ 積層複合化シート(CNF+PP)の試作

6

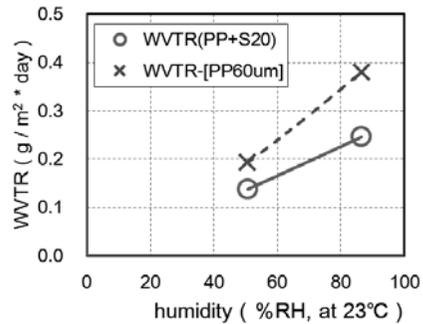


■ 積層複合化シート(CNF+PP)のバリア特性

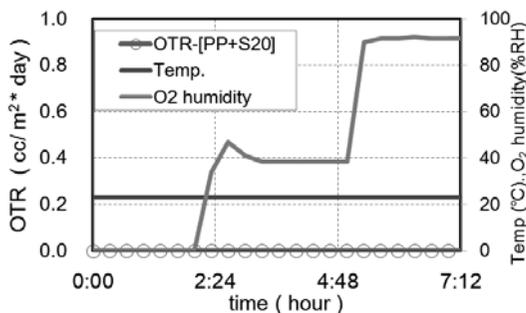
7



水蒸気透過率の経時変化



水蒸気透過率の湿度依存



酸素透過率の経時変化

【参考】 JIS K 7129 にある
38°C, 90%RHの条件では、
WVTR = 2.4 (g / m²*day)

■ まとめ

8

- 石臼式加工装置、水流式加工装置によりパルプを解繊して作製したCNFシートは、酸素透過率(ドライ条件)が非常に小さくバリア性に優れていることが分かった
 - 一方、水蒸気の透過性は大きく、加湿条件下では吸湿により酸素の透過率も大きくなることが分かった
 - CNF作製方法が異なる2種類のシートの酸素透過率の差は明らかではなかった (ドライ条件では両者の酸素透過率が十分に小さく透過率に差がない)
 - 吸湿による酸素バリア性の抑制方法の提案
- ➡ PPの積層複合化シートは高湿度環境でも吸湿を遅延、低減することで酸素のバリア性を保持することが分かった

三重県における C N F に関する取組み
－環境省 平成 27 年度地域における
低炭素なセルロースナノファイバー
用途開発 F S 委託業務事業－

三重県工業研究所

井上 幸司氏

三重県におけるCNFに関する取組み

—平成27年度地域における低炭素なセルロースナノファイバー
用途開発FS委託業務(環境省委託業務)事業実施報告—

日 時:平成29年3月13日(月)

場 所:京都テルサ

代表事業実施者: (公財) 三重県産業支援センター

共同事業実施者: 三重県工業研究所

プロジェクト研究課 松岡 敏生
エネルギー技術研究課 井上 幸司

Mie Prefectural Industrial Research Institute

平成27年度地域における低炭素なセルロース ナノファイバー用途開発FS委託業務

代表事業者	提案内容
1. 静岡大学/ トクラス (株)	CNF(素材、技術)を利用し、革新的で地球温暖化対策に貢献できる住宅部材用途を提案するとともに、静岡県内産業を利用し「原料調達、製品製造、製品使用、廃棄」の一貫した事業性のある地域モデルを構築する。
2. (公財) 三重県産業支 援センター/ 三重工研	地域資源から特徴のある物性を有するCNFの「製造プロセス」、高度部材(住宅建材、高機能製品用途)としての「製品活用」について県内企業と共に検討し、地域モデルとしての妥当性を検証する。またCNFのサプライチェーン、地域内企業連携の可能性について検討する。
3. 岡山県	CNFの特性を活かし、かつ、経済性及び環境性の面で最も効果が見込まれる用途として、自動車部材への適用を提案し、CNF製造から部品製造までの工程を本県内産業で一貫して行う地域モデルを構築する。

対象地域: 三重県

地域資源 = TEMPO触媒酸化セルロース
ナノファイバー

用途開発のために、AMICでセミナー、研究会を実施しながら、外部資金の獲得を目指した結果、本事業を実施となった。

新規増粘剤レオクリスタ®

■特長

- 天然由来
- 高い増粘性
- 高いチクソ性
- みずみずしい感触
- 乳化・分散安定性



ゲル状でありながらスプレー噴霧が可能

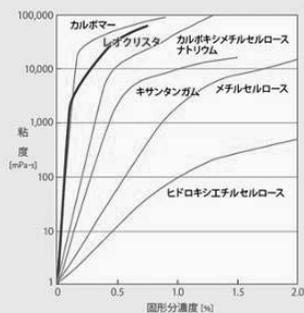


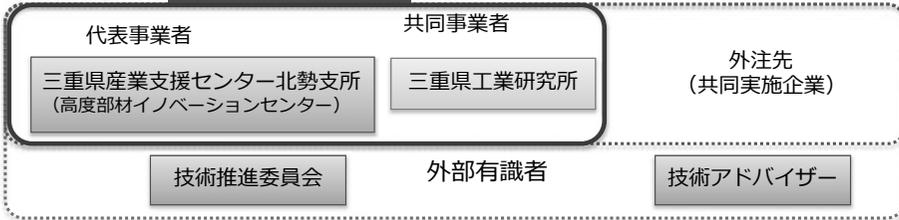
図1 粘度の濃度依存性(25°C)

「平成27年度地域における低炭素なセルロースナノファイバー用途開発FS委託業務」
(環境省様からの委託業務)

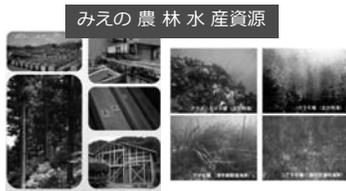
環境省・地球環境局
地球温暖化対策室

- 地球温暖化対策への貢献が期待できる CNFの用途開発分野の特定
- 地域でのCNF事業モデルの提案

対象地域：三重県



事業での実施内容



×
キーワード
ナノセルロース化
高度部材

高度部材イノベーションセンター



1. 三重県のバイオマス資源調査

2. 三重県における用途開発の可能性探索

3. 地域ネットワーク（みえCNF協議会）の形成

地域資源に関する調査

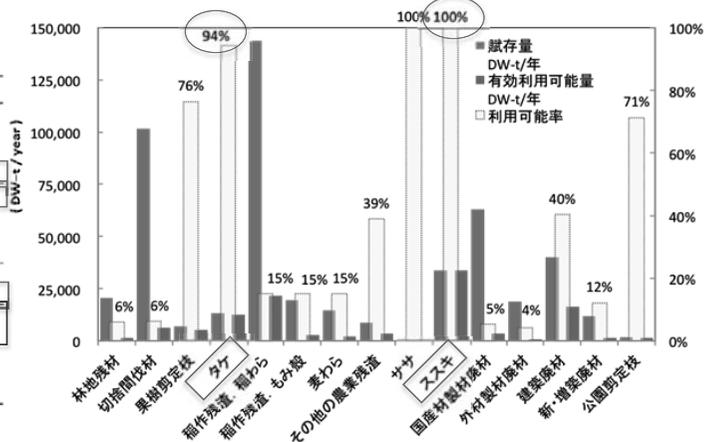
(1) 地域資源発掘に関する調査【AMIC】

バイオマス賦存量, および有効利用可能量は, NEDO:「バイオマス賦存量・有効利用可能量の推計」
(<http://app1.infoc.nedo.go.jp/biomass/index.html>) の統計データを元に, 分析.

- 賦存量については, 稲わら, 切捨間伐材, 製材廃材 (国産, 外材を合算), ススキ.
- 有効可能利用量では, ススキ, 稲わら, タケ.
- 利用可能率では, 草本系バイオマスのササ, ススキは100%と未利用, 木質系バイオマスではタケが94%.
-> 精製, 加工の技術開発が必要. 集材のエネルギー等, 環境負荷も検討が必要.
- 製材廃材は, 既利用で, 残が5%程度. 林地残材, 切捨間伐材の利用可能率も6%と非常に低い.
-> 廃材, 残材は, 既利用資源であり, 短期的なCNF利用には, 適している.
- ススキ, タケ, 稲わら, 森林バイオマス (林地残材, 切捨間伐材) が候補.

表2-2. 三重県内のバイオマス賦存量と有効利用可能量

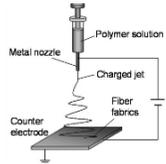
バイオマス種	賦存量(DW-t/年)	有効利用可能量 (DW-t/年)
森林バイオマス 林地残材	20,667	1,242
森林バイオマス 切捨間伐材	101,594	6,267
果樹剪定枝	6,776	5,177
タケ	13,099	12,372
稲作残渣・稲わら	143,849	21,577
稲作残渣・もみ殻	19,300	2,895
麦わら	14,624	2,194
その他の農業残渣	8,598	3,341
ササ	435	435
ススキ	33,701	33,701
国産材製材廃材	62,832	3,287
外材製材廃材	18,845	800
建築廃材	49,167	16,187
新・増築廃材	11,674	1,418
公園剪定枝	1,776	1,266



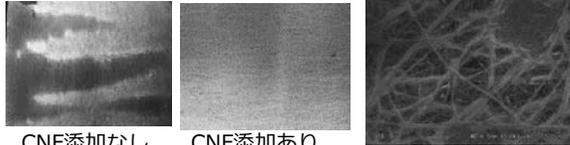
三重県における用途開発の可能性：不織布・繊維集合体分野に関する用途調査

不織布、糸などの繊維集合体を形成することでハンドリング性を付与し、構造体の特徴を活かした用途、事業性を調査する。代替が見込める材料・製品として、不織布（フィルター、衛生材料（マスク等））、糸（高性能編織物）について、調査を行う。

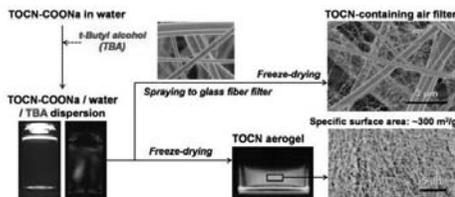
協力：大阪成蹊短期大学 山下先生



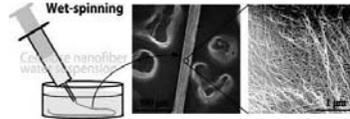
エレクトロスピニング



CNF添加なし CNF添加あり

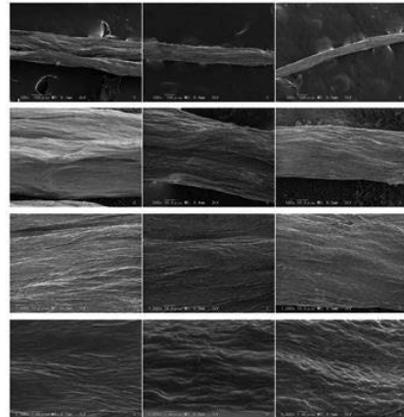


出典：Junji Nemoto, Tsuguyuki Saito, and Akira Isogai, ACS Appl. Mater. Interfaces, 2015, 7 (35)



出典：Shinichiro Iwamoto, Akira Isogai, and Tadahisa Iwata, Biomacromolecules, 2011, 12 (3), pp 831-836

協力：信州大学 木村先生

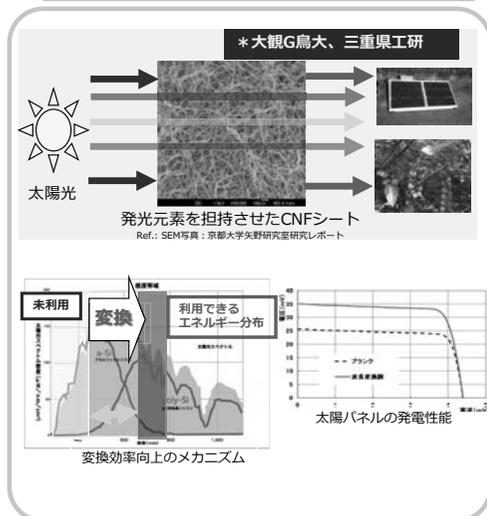


CNF 2wt% CNF 1wt% CNF 0.5wt%
凍結されたCNFのSEM写真 (上から、100倍、500倍、1,000倍、2,000倍)

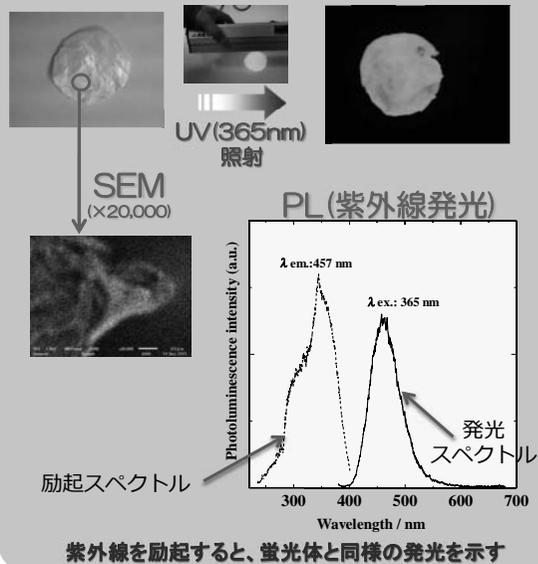
三重県における用途開発の可能性：透明フレキシブル機能性フィルムに関する可能性調査

CNFのナノネットワーク構造にナノ粒子（金属酸化物など）や希土類元素を担持させ、波長変換などの機能を付与させ新たな透明でフレキシブルな機能性フィルムを検討する。太陽光発電パネルの変換効率向上や波長制御による植物育成の向上などが期待される。

エレクトロデバイス、波長変換フィルム等



希土類フリーMg-ZnO:O 青色蛍光体¹⁾を10wt.%混合して
蛍光体含有のCNFシートを作製した
1) 特許第4670079号



みえCNF協議会

表■ みえ CNF 協議会会員内訳
(三重県内・外別)

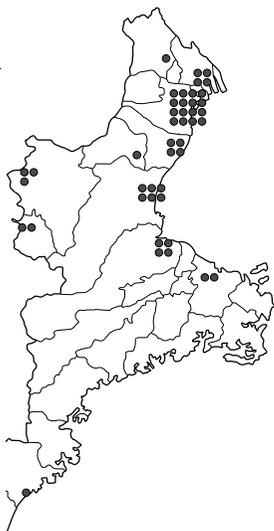
	会員数	割合
三重県内	52	73%
県外	19	27%
	71	

表■ みえ CNF 協議会会員内訳
(産学官別)

	会員数	割合
産	50	70%
学	11	15%
官	9	13%
民	1	1%
	71	

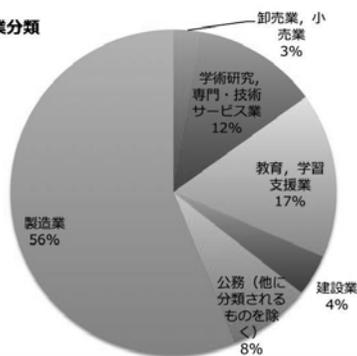
表■ みえ CNF 協議会会員内訳
(三重県内・産学官別)

	会員数	割合
産	45	87%
学	4	8%
官	3	6%
民	0	0%
	52	

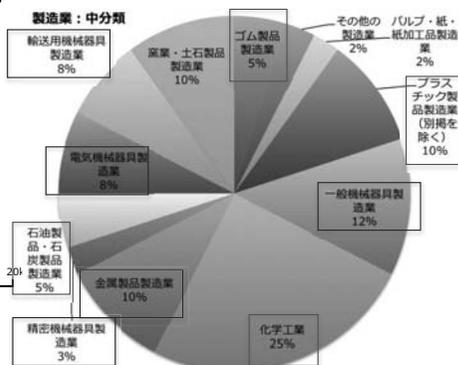


みえCNF協議会会員 (県内)

産業分類



製造業：中分類



みえセルロースナノファイバー協議会

<http://www.miesc.or.jp/amic/mie-cnf/>

入会のご案内

1. 参加対象者

目的に賛同する企業、事業者、団体、大学・研究機関、行政機関等

2. 活動内容

CNFに関する情報収集およびその提供

CNF製造企業とユーザー企業のマッチング

会員による共同研究実施の支援

3. 参加費用

無料

4. 参加申し込み方法

別添参加申込書に必要事項をご記入のうえ、電子メールまたはFAXによりご送付をお願いします。申込書を受付後、事務局から連絡させていただきます。

5. 添付ファイル

募集案内チラシ

参加申込書

三重県 CNF で検索!

(次回) みえCNF協議会セミナーのご案内

- 日時：2017年3月22日(水) 13:30から (予定)
- 場所：高度部材イノベーションセンター (三重県産業支援センター北勢支所) (三重県四日市市塩浜町1-30)
- 概要：実用化に向けた企業の取組み, CNF製造企業からのアプローチ, など
- 講師：北越紀州製紙株式会社様、第一工業製薬株式会社様
- 参加費：無料

Nanocellulose Symposium 2017
「CNF材料開発は異分野連携で」

発 行 日 平成29年 3月13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

