

Nanocellulose Symposium 2023

第 495 回生存圏シンポジウム

ナノセルロース 夢と現実、 そしてこれから Part 2

今年度のナノセルロースシンポジウムは、昨年度に引き続き、CNF、CNCの夢（ポテンシャル）と現実（材料開発の現状）、そしてこれから（今後の方向性）について、長年にわたりそれぞれの分野をリードしてきた皆さんに思う存分に語っていただきます。また、後半には、CNFの実用化に関する環境省事業の成果報告があります。バイオマス由来の高性能材料、カーボンニュートラル、サステナビリティに関心をお持ちの多くの皆様のご参加をお待ちしています。

主催

京都大学生存圏研究所、
バイオナノマテリアル共同研究拠点
(経済産業省Jイノベ拠点)
(<https://www.rish.kyoto-u.ac.jp/bionanomat/>)

共催

近畿経済産業局、地方独立行政法人京都市産業技術
研究所、環境省ナノセルロースプロモーション事業、
ナノセルロースジャパン

後援

紙パルプ技術協会、日本製紙連合会、セルロース学会、公益
社団法人日本化学会、公益社団法人日本材料学会関西支
部、公益社団法人日本材料学会木質材料部門委員会、公益
社団法人日本木材加工技術協会、一般社団法人日本木材学
会、一般社団法人プラスチック成形加工学会、近畿化学協会、
京都大学産官学連携本部、一般社団法人西日本プラスチッ
ク製品工業協会、SPE 日本支部、関西イノベーションイ
ニシアティブ（代表幹事機関公益財団法人都市活力研究所）、
一般社団法人京都知恵産業創造の森、四国 CNF プラット
フォーム、ふじのくにCNFフォーラム、薩摩川内市竹バ
イオマス産業都市協議会、フィラー研究会（順不同、予定
を含む）

主催

令和 5 年 **2月 28日** (火)
13:00-17:30

対面（先着 40 名）とオンライン配信
(Zoom) のハイブリッド開催。

会場

京都大学生存圏研究所
木質ホール 3 階 大会議室

定員

1000 名（申込先着順）、
参加無料

今回の要旨集は下記 URL に 2 月 27 日（月）
までに掲載します。

<https://www.rish.kyoto-u.ac.jp/bionanomat/research/>

申込

下記 URL からお願いします。

<https://forms.gle/WtkVyctBoNXFe6Bi8>

Program

— 開始 20 分前から CNF 関連動画を配信します。 —

13:00 開会挨拶

13:10 **第一部：ナノセルロース 夢と現実、そしてこれから**

①もうひとつのナノセルロース

—セルロースナノクリスタルの物性と応用—

信州大学 繊維学部 化学・材料学科 荒木 潤 氏

②CNF の「五感に訴える」アプリケーションのためには何に注目すべきか？

京都大学 農学研究科 森林科学専攻 寺本 好邦 氏

③リアクティブプロセスによる CNF 補強 PP の製造

京都大学 生存圏研究所 森下 滋 氏

15:10 休 憩

④供給セルロースファイバーの多様化とそれらの多くの応用実用化事例

(地独) 京都市産業技術研究所 北川 和男 氏

16:00 **パネル討論会 (質疑)**

16:20 **第 2 部：環境省ナノセルロースプロモーション (NCP) 事業の紹介**

①NCP 事業の概要

京都大学 生存圏研究所 矢野 浩之 氏

②CNF-PP 複合材の社会実装へ向けた事例紹介

豊田合成 (株) 内田 均 氏

③CNF 強化樹脂を用いた 3D プリンティング

SOLIZE (株) 後藤 文男 氏

17:20 閉会挨拶

17:30 閉会

講演要旨

① もうひとつのナノセルロース –セルロースナノクリスタルの物性と応用–

信州大学繊維学部 荒木 潤

セルロースナノクリスタル (CNC) は、天然セルロースの酸加水分解により得られるナノサイズの棒状コロイド微結晶である。高強度・高弾性率といった CNF に似た特性も示す一方、軸比がやや短く絡み合いが少ないといった相違も持つ。また多彩な表面修飾により分散性や粘性などの物性を広範に制御できる。本講演では、CNCの調製法、物性、表面修飾の種類と物性制御、CNCを用いた材料科学研究、新規な分析法などを中心に発表する。

② CNFの「五感に訴える」アプリケーションのためには何に注目すべきか？

京都大学農学研究科 寺本 好邦

演者は、五感にまつわる産業資材としての CNF の性能発揮に興味をもっている。そのためには、顕在的指標だけでなく構造論的な分析データ収集の必要性を感じている。本講演では、難水溶性化合物の疑似水溶性化 (味覚・健康増進)、油溶性香料の乳化と香気拡散 (嗅覚)、および CNF 配合塗膜 (視覚・美観) を題材に、定量的構造活性相関 (QSAR)、溶解度パラメータ、フラジリティ (脆さ) 指数などをキーワードとした研究例を紹介する。

③ リアクティブプロセスによる CNF 補強 PP の製造

京都大学生存圏研究所 森下 滋

PP にセルロースファイバーを混合するためには疎水化変性が必要である。従来の疎水化変性は疎水化薬剤中で化学変性を行い、反応後の余剰薬剤の洗浄除去、乾燥など複数の化学変性工程が必要であった。発表する製造技術は疎水化薬剤を常温混合するだけでセルロースファイバーに必要な疎水化を行い、熔融 PP 内に練込みながら乾燥などを行うリアクティブプロセスで簡便に CNF 補強 PP を製造するものである。

④ 供給セルロースファイバーの多様化とそれらの多くの応用実用化事例

(地独) 京都市産業技術研究所 北川 和男

セルロースナノファイバー (CNF) は現在、実用化・事業化段階に入っており、CNF 製造供給・サンプル提供企業も増え、メーカー各社では低コスト大量産技術の開発に移っている。また CO2削減に寄与できるカーボンニュートラル材料として改めて注目を集めており、製品化・商品化事例も多種多様、多くの分野から出て来ている。これらの最新動向をご紹介します。

拠点の紹介



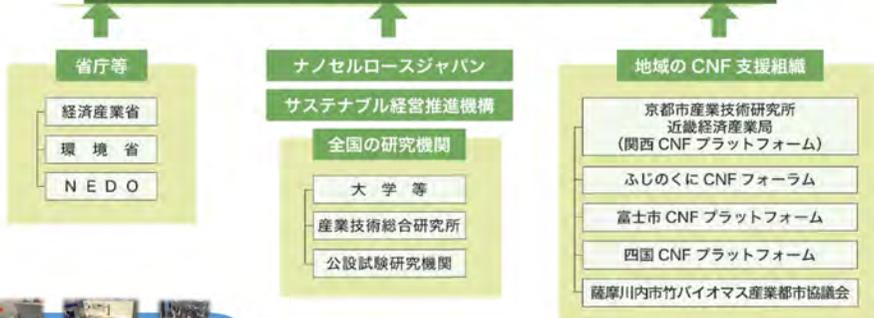
2020.4-

CNF材料を軸としたオープンイノベーションHUB



<https://www.rish.kyoto-u.ac.jp/bionanomat/>

京都大学 バイオナノマテリアル共同研究拠点



<https://www.rish.kyoto-u.ac.jp/bionanomat/>

HOME

CNFとは

CNFおよびCNF材料に関する
解説PPTスライド集

CNFとは

CNF紹介 >

動画 >

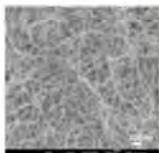
CNF紹介

矢野グループでは、「ナノセルロース」を、セルロースナノファイバー (CNF) 及びセルロースナノクリスタル (CNC)、さらにはそれらを原料とした複合材料を包含した概念としております。

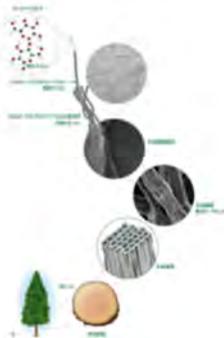
セルロースナノファイバーとは？

セルロース
ナノファイバーとは

全ての植物細胞壁の構成成分で、植物繊維をナノサイズまで細かく砕くことで得られます。



セルロースナノファイバー【木材】
*写真提供: 京都大学 動物学教室



PDF

京都プロセスで製造したCNF製車の開発の概要
NEDOリダ/ナノプロジェクト2013-2016の概要
リダシンの可能性による高強納納CNF材料の活用
CNFで動く車体のクルマ
マトリクスリサイクル特性
バイオスライム

動画

セルロースナノファイバー材料を使った車体を実現する技術開発が、ナノセルロースフォーラム (開催中)



<https://www.rish.kyoto-u.ac.jp/bionanomat/>

HOME

普及活動

拠点主催のシンポジウム要旨集
2004-

普及活動

ナノセル塾 >

ナノセルシンポ >

NEDO講座 >

海外動向調査 >

その他 >

バイオナノマテリアルシンポジウム

> バイオナノマテリアルシンポジウム2021要旨 (2021年12月17日更新)

ナノセル塾

> 令和3年度ナノセルロース塾募集 ※応募期間2021年8月3日~

ナノセルシンポ

> ナノセルロースシンポジウム2021

> ナノセルロースシンポジウム2020

> ナノセルロースシンポジウム2019

> ナノセルロースシンポジウム2018

> ナノセルロースシンポジウム2017

> ナノセルロースシンポジウム2016



<https://www.rish.kyoto-u.ac.jp/bionanomat/>

拠点が保有するCNF材料
製造・観察・評価装置

大型プロジェクトで15年かけて構築したセルロースナノファイバー材料の製造・加工・分析に関する装置群を集約。原料の木質バイオマスから始まり自動車・情報家電用材料部材等の製造まで、各工程ごとに材料の製造・構造・特性評価が可能。

地域オープンイノベーション拠点連携制度 IJ-Innovation HUB 第7回連携拠点 国際展開型 京都大学バイオナノマテリアル共同研究拠点



HOME

共同利用施設: バイオナノマテリアル製造評価システム

画像をクリックすると、拡大画像が表示されます。



<https://www.rish.kyoto-u.ac.jp/bionanomat/>

地域オープンイノベーション拠点連携制度 IJ-Innovation HUB 第7回連携拠点 国際展開型

京都大学バイオナノマテリアル共同研究拠点



HOME

共同研究

現在行っている共同研究

過去の共同研究

- > (2005-2007) 経済産業省地域新生コンソーシアム研究開発事業
- > (2005-2008) JST科学技術振興調整費産学官共同研究の効果的な推進事業
- > (2005-2009) JST包括的産学融合アライアンス (京大アライアンス)
- > (2010-2012) 《短縮版》NEDOグリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発
- > (2010-2012) NEDOグリーン・サステナブルケミカルプロセス基盤技術開発
- > (2013-2019) NEDOリグノ/CNF強化拠點
- > (2016) 環境省ナノセルロースウィークルPj
- > (2017) 環境省ナノセルロースウィークルPj
- > (2018) 環境省ナノセルロースウィークルPj
- > (2019) 環境省ナノセルロースウィークルPj
- > (2020) 環境省R2年度委託事業 アセチル化CNF強化バイオPE

共同研究

現在行っている共同研究 >

過去の共同研究 >

調査報告 >

2005年からの「プロジェクト」および「国内外動向調査」の報告書

<https://www.rish.kyoto-u.ac.jp/bionanomat/>

もうひとつのナノセルロース

—セルロースナノクリスタルの物性と応用—

信州大学 繊維学部 化学・材料学科

荒木 潤氏

もうひとつのナノセルロース - セルロースナノクリスタルの物性と応用 -



荒木 潤
Jun Araki



信州大学繊維学部
Faculty of Textile Science and Technology
Shinshu University

第495回生存圏シンポジウム 京都大学生存圏研究所 2023. 2. 28.

(CNF)の夢と現実、そしてこれから

夢

- もちろん、社会実装されて広く利用されてほしい

みんなそう
思ってます

現実

- CNFよりはまだまだ知名度が少ない
- 製造している会社はある(米加中ほか[§])が、実用化はあるのか？
§米・加・中・フィンランド・イラン・エストニア・ブラジル・イスラエル・スロベニア・トルコ・南アフリカの計21社。日本企業の記載はなし。「ナノセルロース・ドットコム」より。
- じつは多彩な種類があるということが知られていない
- 利用法とか、正直よくわからないと思われている
- CNFみたいに長くないのでメリットがないと思われている

ここでいつもの
話をします

これから

- CNFとの適材適所の棲み分けがなされてほしい
- 補強材料ではない応用用途でもっと使われてほしい
- “水に溶かしたセルロース”として使われてほしい

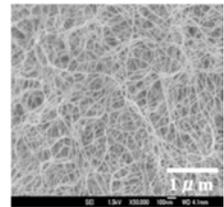
結構重要。
最後2枚くらい

セルロースナノファイバーとは



セルロースマイクロフィブリル

TEMPO酸化処理¹⁾
粉砕処理²⁾
水中対衝撃突³⁾



セルロースナノファイバー(CNF)

- 様々な手法を用いて、天然セルロースのマイクロフィブリルを、生体内に存在する形状のまま抽出
- 幅が数 nm~20 nm、長さ~十数μm程度の準結晶性長繊維

- 1) Isogai et al., Nanoscale 2011, 3, 71-85.
- 2) 矢野浩之、日本ゴム協会誌、2012, 85, 376-381.
- 3) 近藤哲男、木材学会誌、2008, 54, 107-115.

酸加水分解による“ナノクリスタル”の調製



セルロースマイクロフィブリル

65%硫酸
または2.5 M 塩酸

45~100 ° C
15分~数時間
酸加水分解



セルロースナノクリスタル(CNC) セルロースナノウィスカー(CNWs)

綿由来セルロース試料から硫酸加水分解で調製した
CNC懸濁液(左)およびその電子顕微鏡写真(右)

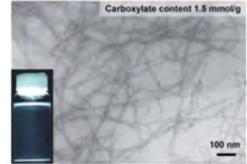
CNC(CNW)とは、CNFが塩酸・硫酸処理によって
短く切断された棒状微粒子(コロイド)である

れる。

CNFとCNCは何が違うのか

【CNFとは】

- 生体内のマイクロフィブリルを切断せずにそのまま抽出
- 極めて高い軸比(> 1000)をもつ準結晶性繊維
- 内部に非晶部位(分子配列がやや乱れる)を若干含む
- 高軸比に起因する物性(高粘性、ネットワーク形成、絡み合い)



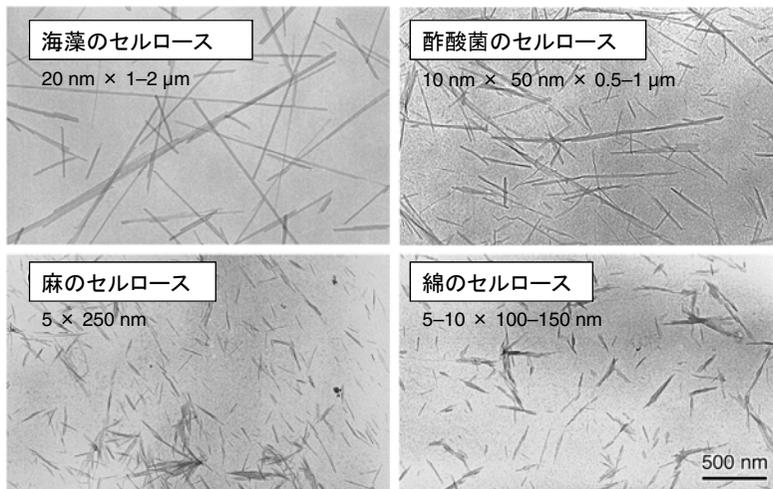
【CNCとは】

- 生体内のマイクロフィブリルを酸処理で短く切り出した棒状微結晶
- 高い軸比(20~数100)
- 酸処理により非晶部は除去、ほぼ結晶のみで構成
- 剛直な棒状粒子。絡み合いはほとんど起こさず接触により構造形成



それ以外の特性・物性はほとんど同じ
(力学物性、生分解性、耐熱性 etc.)
目的に応じたCNFとCNCの使い分けが重要

さまざまなセルロースナノクリスタル (CNC)

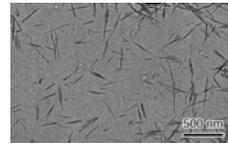
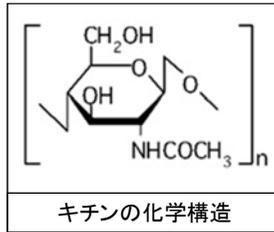


様々な材料から抽出したセルロースナノクリスタルの電子顕微鏡写真

● CNCの幅・長さはセルロース種の由来によって異なる

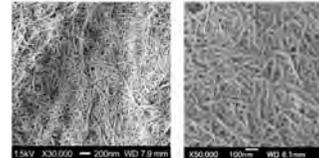
- 海藻・ホヤの場合、幅約20nm、長さ約1~2μm
- 高等植物(綿・麻・木材)の場合、幅2~10nm、長さ100~300nm

キチンのナノファイバー、ナノクリスタル



カニ殻由来キチンナノクリスタル。
サイズは5×150–200 nm。

Figure 3. SEM images of chitin nanofibers from crab shell after grinder treatment.

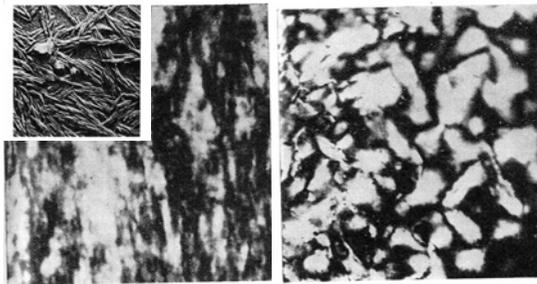


カニ殻由来キチンナノファイバー。

- 甲殻類(エビ・カニ)や昆虫の外骨格・イカの腱・一部のキノコ類などに含まれるキチンも、セルロースと同様のマイクロフィブリルを形成する
- セルロースと同様のナノファイバー、ナノクリスタルが得られる(ナノファイバー製造は鳥取大・伊福らにより実用化)
- 生分解性が高く、人間の生体内で生分解される。医療用応用が盛ん

Ifuku, S. *Molecules* **2014**, *19*, 18367–18380

NC懸濁液の液晶性挙動



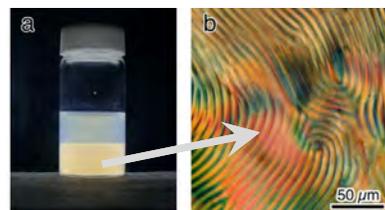
CNC懸濁液を濃縮したゲル状物質の偏光顕微鏡写真(左)、および、それを乾燥して得たフィルムの偏光下における観察(右)

Marchessault, R. H.; Morehead, F. F.; Walter, N. M. *Nature* **1959**, *184*, 632–633.



ホヤ外套膜セルロースから65%硫酸加水分解で得たCNC懸濁液の流動複屈折

- 顕著な(流動)複屈折を示す液晶性懸濁液である
- リオトロピック液晶であり、濃度5%程度でキラルネマチック液晶層を形成する



調製法によるナノクリスタル表面荷電基の違い

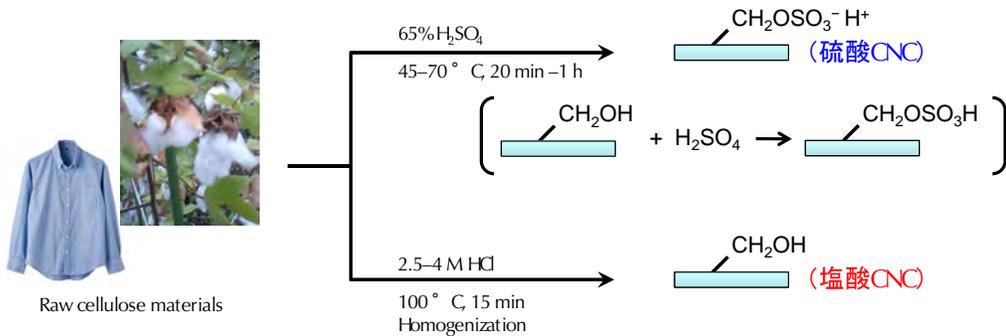
- どのような酸で加水分解したかによって表面荷電基、ゲル形成能が異なる

65%硫酸加水分解
(硫酸CNC)

・・・ 表面に硫酸エステル基が導入され、負電荷を帯びる
濃度5~15%で液晶相分離、15%でゲル化

2.5~4 M塩酸加水分解
(塩酸CNC)

・・・ 荷電基は導入されず、表面は水酸基が露出
ごくわずかな負電荷は帯びるが、非常に不安定濃度2%
で強固なゲルを形成し、液晶相分離しない

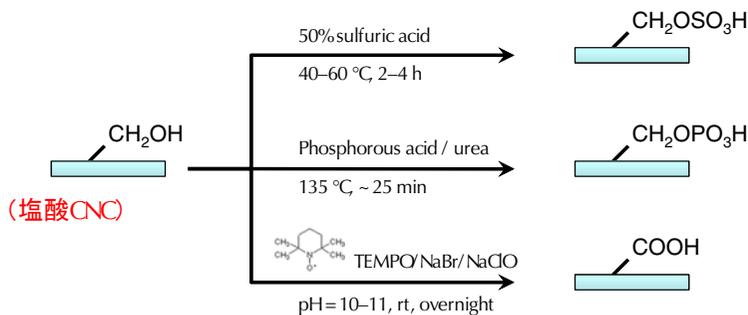


Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. Colloids Surfaces A 1998, 142, 75-82.

種々の表面荷電基導入と導入量の制御

塩酸CNCを出発原料とし、以下の反応によって種々の荷電基を表面に導入。
表面電荷量の制御も可能

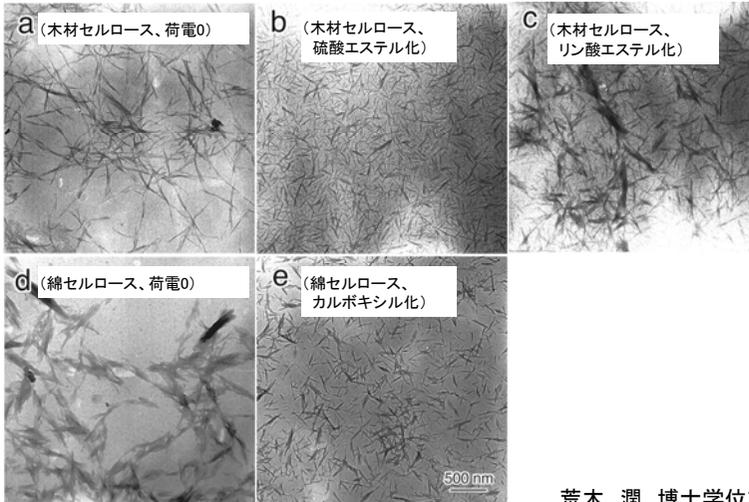
- 50%硫酸を用いた表面水酸基の**硫酸エステル化**
- 尿素-リン酸処理を用いた表面水酸基の**リン酸エステル化**
- 酸化剤TEMPOを用いた表面一級水酸基の酸化(**カルボキシル化**)



Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. *J. Wood Sci.* **1999**, 45, 258-261.
Araki, J. et al. In *Hydrocolloids: Physical Chemistry and Industrial Application of Cels, Polysaccharides, and Proteins*; Elsevier Amsterdam, (2000) Part 1; p. 283-288.

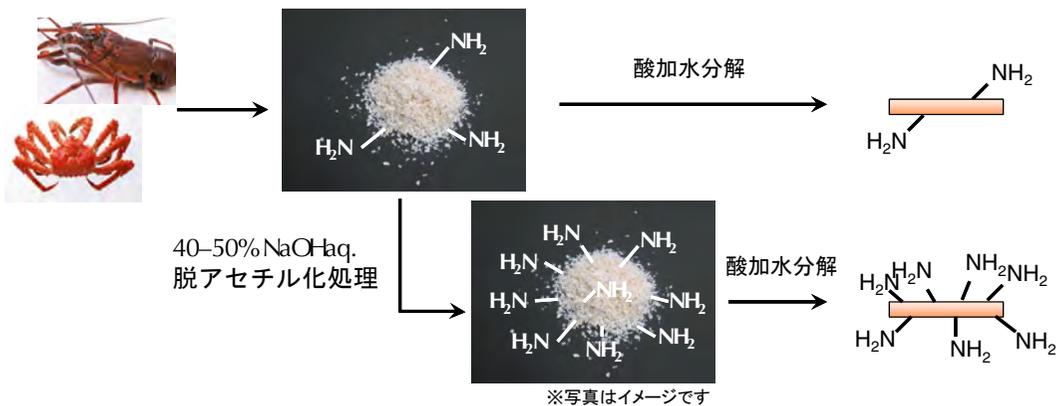
種々の表面荷電基導入と導入量の制御

- 粒子形態を大きく変化することなく、様々な荷電基を表面に制御された量導入することに成功
- 酸化剤TEMPOを用いた表面のカルボキシル化が最も幅広い荷電基量制御を達成 (~1.2 mmol/g, ca. 2.2 carboxyls/nm²)



キチンナノクリスタル表面荷電基量の制御

- キチンナノクリスタルは表面に一級アミノ基をもち、正の表面電荷を有する
- 出発キチン粉末の脱アセチル化処理(濃NaOH、加熱)ののち加水分解することによって、表面アミノ基量の異なるChNCを調製可能



Araki, J.; Kurihara, M. *Biomacromolecules* **2015**, *16*, 379-388.
奥田兵庫、荒木潤、セルロース学会年次大会、2022.

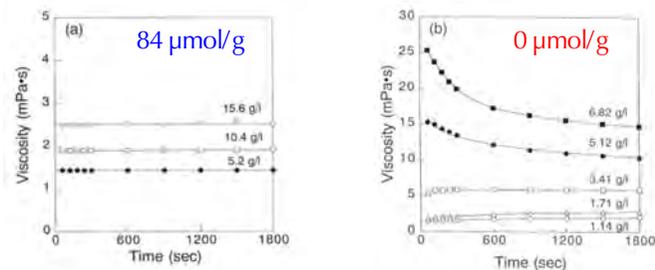
CNC懸濁液の表面電荷と粘性挙動

荷電基を多く持つCNCの懸濁液は

- 分散しているため、粘度が極めて低く、経時変化を示さない

荷電基量0のCNCの懸濁液は

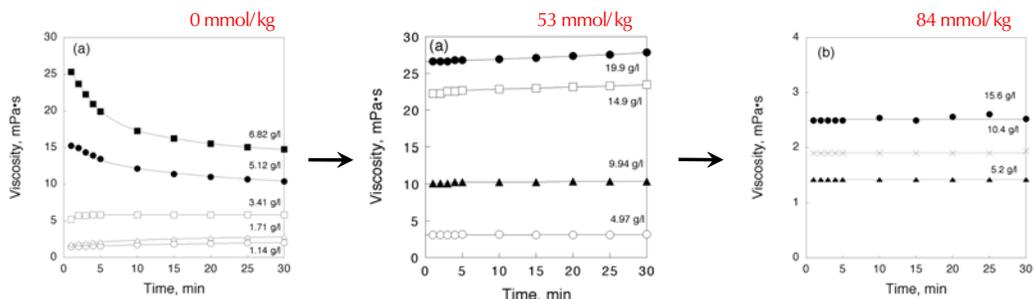
- 凝集のため、極めて粘度が高い
- 経時的に粘度が減少し、静置により回復するチキソトロピー性を示す
→ 荷電由来反発が少なく、自発的に凝集形成するため
- 濃度が高い場合はチキソトロピーを、低い場合はアンチチキソトロピーを示す
→ 流動に伴う配向によって自発的凝集形成が進むため



Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. *Colloids Surfaces A* **1998**, 142, 75–82.

CNC表面荷電基量と粘性挙動の変化

- 荷電基量0のCNC懸濁液にみられた異常粘性
 - チキソトロピー・アンチチキソトロピー・高い非ニュートン性など
- ↓ 表面電荷量の増加に伴って凝集が徐々に消失
- 荷電ナノクリスタルの粘性挙動に近づく
 - 時間非依存粘性、粒子軸比を反映した粘度-濃度曲線など



表面硫酸エステル基量 (赤字) の変化に伴う時間依存粘性 (粘度値の経時変化) の変化の様子。

Araki, J.; Wada, M.; Kuga, S.; Okano, T. *J. Wood Sci.* **1999**, 12, 617–624.

ナノクリスタルの特性(特に機械的物性)

- **高強度・高弾性**

軸方向の弾性率は138 GPa(結晶弾性率測定) 150 GPa (AFM測定)

破断強度2~6 GPa

➢ 比弾性率は鉄の3.6倍、ガラス繊維の3.3倍

- **表面に多くの水酸基を有する**

➢ 親水性マトリックスとなじみがよい

➢ 表面官能基を導入して**表面改質**が可能

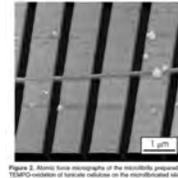
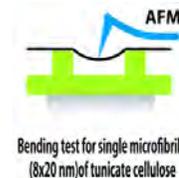
- **低比重**(1.59)

- **低熱膨張性**、200° Cまで弾性率不変

- **透明化**が可能(光の波長より小さいため散乱が発生しない)

- 生分解性・無毒性・燃焼後に有毒ガスを排出しない

- 「**再生可能なバイオマス**」草本植物から採取すれば環境負荷が少ない



Iwamoto, S.; Kai, W.; Isogai, A.; Iwata, T. *Biomacromolecules* **2009**, *10*, 2571–2576.

高強度とともに数多くの利点を備えた
生物材料由来のナノサイズフィラー(充填材)
として有望である

ナノクリスタルコンポジットの分類

1. ラテックス系

共重合ラテックス、ポリヒドロキシオクタン酸(PHO)、ポリ塩化ビニル(PVC)、水系エポキシ、天然ゴム、ポリ酢酸ビニル(PVAc)、etc.

2. 水溶性高分子マトリックス系

デンプン、シルクフィブロイン、ポリオキシエチレン(POE)、ポリビニルアルコール(PVA)、水溶性セルロース誘導体、大豆タンパク抽出物、etc.

3. 非水系高分子マトリックス系

ポリプロピレン(PP)、エチレン-酢酸ビニル重合体(EVA)、ポリ乳酸(PLA) etc.

4. 長鎖結合

ポリカプロラクトン(PCL)表面結合→PLA or LDPE、水系ポリウレタン、フェノール重合、etc.

5. 溶融混練系

PLA、LDPE、熱可塑性セルロース誘導体(セルロースアセテートブチレート)、etc.

6. エレクトロスピンニング

PVA、PEO、PCL微細繊維中、etc.

cf. Ramires, E. C.; Dufresne, A. *Tappi J.* **2011**, *4*, 9–16.

ナノコンポジット例 (ラテックス系)

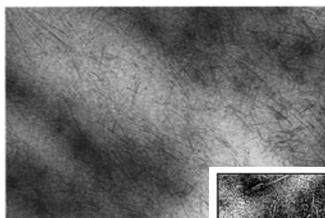
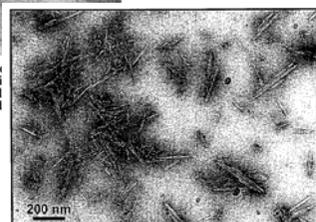


Figure 2. Low-dose images of a cryoposite film consisting of 6% (w/w) tunicin as in Figure 1B. The image, recorded in bright-field conditions, revealed whiskers. Scale bar: 0.5 μm .



(上) スチレン系共重合体に導入したホヤセルロースのナノクリスタル
(下) 甲イカ由来キチンナノクリスタル (導入前)

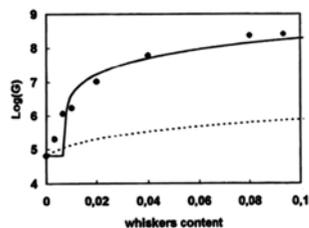


Figure 4. Plot of the log of the shear modulus G (Pa) at 325 K as a function of the volume fraction of cellulose whiskers. Comparison between the experimental (black dots) and calculated data with two different mechanical models: a mean-field model (dashed line) and a percolation model (continuous line).

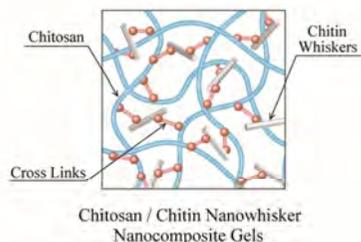
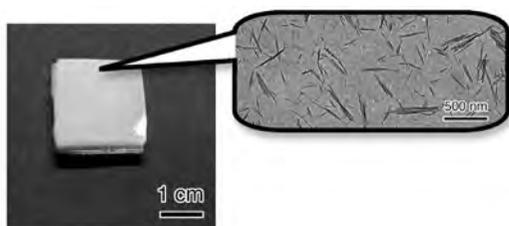
パーコレーションモデルを用いた弾性率値の予測

- セルロース・キチンのクリスタルをスチレン系共重合体やポリ- ϵ -カプロラクトンなどのラテックスと混合し、複合材料フィルムを調製
- わずかな混入量 (~2wt%) により弾性率が大幅に向上

Favier, V.; Chanzy, H.; Cavaillé, J. Y. *Macromolecules* **1995**, *28*, 6365–6367.
Paillet, M.; Dufresne, A. *Macromolecules* **2001**, *34*, 6527–6530.

ナノクリスタルを用いたヒドロゲルの調製

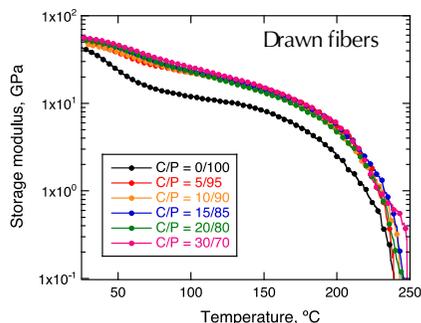
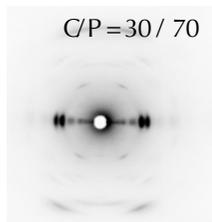
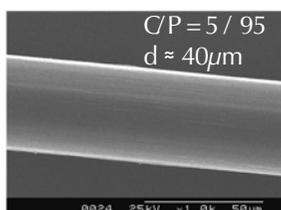
- CNC/ChNCを用いて水溶性多糖類のヒドロゲルを補強
 - ✓ 硫酸CNCでは架橋後に凝集発生、カルボキシルを多量に導入したカルボキシル化CNC (CCNC) では凝集形成しない
 - ✓ NC含量増加とともにヤング率・圧縮強度が増加、膨潤率は抑制される



Araki, J.; Yamanaka, Y.; Chkawa, K. *Polym. J.* **2012**, *44*, 713–717.
Araki, J.; Yamanaka, Y. *Polym. Adv. Tech.* **2014**, *25*, 1108–1115.

一軸配向ナノクリスタルで補強されたPVA繊維

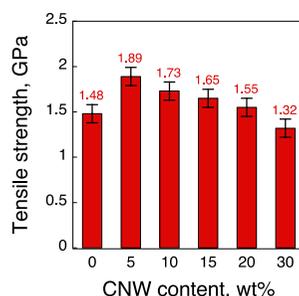
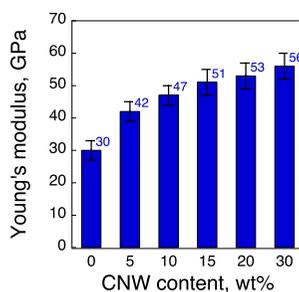
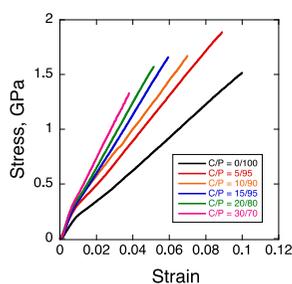
- CNC/ChNCをPVA中に混合し、紡糸したのち延伸によって配向したナノコンポジット高弾性率繊維
- 高弾性率(56 GPa)、高強度(1.89 GPa)
- 広い温度範囲において高い貯蔵弾性率(~ 60 GPa)



Uddin, A. J.; Araki, J.; Cotoh, Y. *Biomacromolecules*, **2011**, *12*, 617–624.
Uddin, A. J.; Araki, J.; Cotoh, Y. *Composites A*, **2011**, *42*, 741–747.

一軸配向ナノクリスタルで補強されたPVA繊維

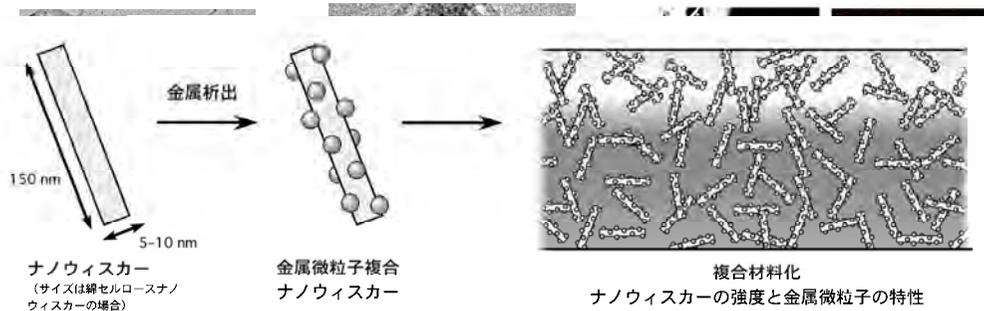
- CNC/ChNCをPVA中に混合し、紡糸したのち延伸によって配向したナノコンポジット高弾性率繊維
- 高弾性率(56 GPa)、高強度(1.89 GPa)
- 広い温度範囲において高い貯蔵弾性率(~ 60 GPa)



Uddin, A. J.; Araki, J.; Cotoh, Y. *Biomacromolecules*, **2011**, *12*, 617–624.
Uddin, A. J.; Araki, J.; Cotoh, Y. *Composites A*, **2011**, *42*, 741–747.

金属ナノ粒子とのハイブリッド形成

- CNC/ChNCと種々の金属ナノ粒子(Au, Ag, etc.)の複合化により、複数の機能を有する補強材の開発を期待
 - セルロース/銀ナノ粒子(CNC/AgNPs)
 - キチン/金ナノクラスター(ChNC/AuNCs)

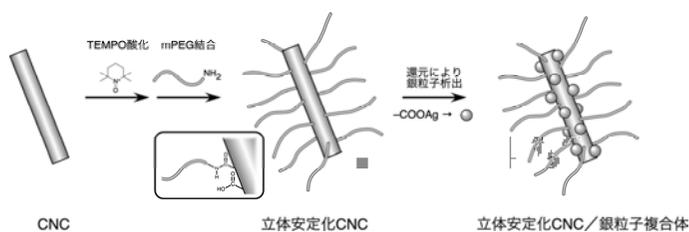


Araki, J.; Hida, Y. *Cellulose* **2018**, *25*, 1065–1076.

Araki, J.; Moriguchi, Y. *Polym. Adv. Tech.* **2017**, *28*, 66–72.

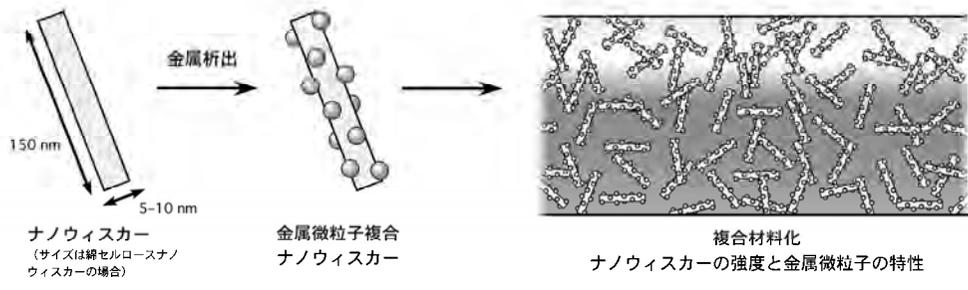
CNC/金属ナノ粒子ハイブリッドの立体安定化

- 金属ナノ粒子と複合化したナノクリスタルは分散安定性が極めて悪く、すぐに凝集・沈殿する(金属ナノ粒子とCNCが静電相互作用し表面電荷が打ち消されるため)
- CNC/金属ナノ粒子ハイブリッドの表面にPEGを結合し、凝集を防ぐ



Araki, J.; Urata, T. *Langmuir* **2020**, *36*, 10868–10875 (cover article).

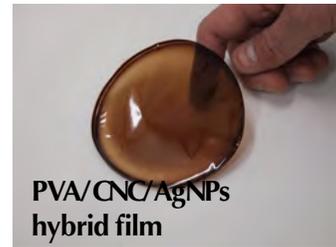
CNC/金属ナノ粒子ハイブリッドの立体安定化



CNC/銀ナノ粒子複合体を補強材として、高分子フィルムに埋め込み補強

- CNCによる補強効果
- 銀ナノ粒子による抗菌性

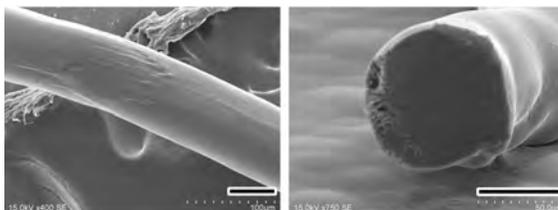
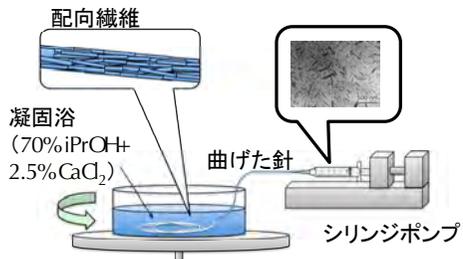
を同時に発揮できる、多機能ナノフィラーを実現



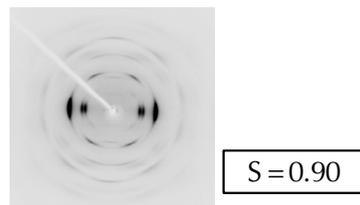
小坂、荒木、繊維学会秋季研究発表会、2019。
小坂、荒木、野村、第71回日本木材学会大会、2021。

セルロースナノクリスタルの直接紡糸

- CNC/ChnCの水懸濁液を有機溶媒中に射出し、100%結晶で構成される繊維の紡糸に成功。凝固浴の電解質組成により物性が変化



SEM images of CNC fibers. Scale bars are 50 μm

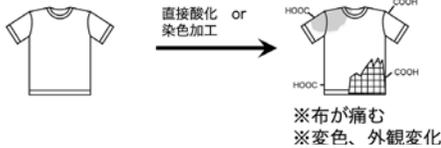


X-ray fiber diagrams of CNC fibers.

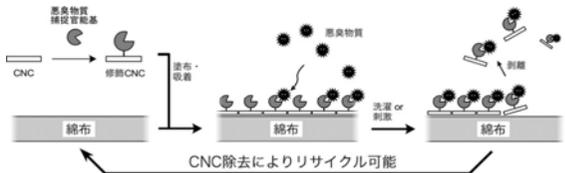
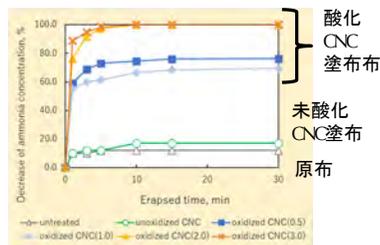
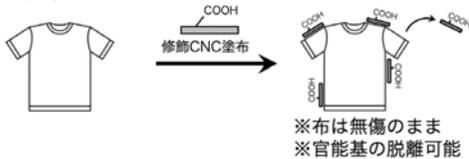
Araki, J.; Miyayama, M. *Polymer* **2020**, *188*, 122116. 中島美波、荒木潤、セルロース学会年次大会、2022。

カルボキシ基付与による布の消臭性能

従来の修飾法（直接処理）



CNC修飾法



- TEMPO酸化により綿・麻布に-COOH基を導入すると消臭能を示すが、布の痛みや変色が発生し、力学物性が低下する¹⁾。表面に-COOH基を導入したCNCをインクとして表面に塗布すると、布は無傷のまま-COOH基を導入可能。
- 補足した悪臭物質ごとCNCを洗い流すことも可能。布は無傷のまま。

1) 白井、飯塚、濱田、JFST, 2016, 72, 227-230. 2) Hamada, H; Mitsuhashi, M. Nordic Pulp & Paper Res. J. 2016, 31, 255-260.

染料結合CNCのプリントによる機能付与



信州大学公式YouTubeチャンネル「shinshuweb」より



- 反応染料をCNC上の-OH基に結合し、多彩な染色CNCを調製可能。多くの-OH基が残存しており、さらなる修飾・機能付与が可能。
- スクリーン印刷・インクジェットプリンティング可能。
- 印刷による塗り分けを用いて、布上に**複数の機能を容易に付与可能**。

ナノセルロース表面荷電基の迅速定量法の開発

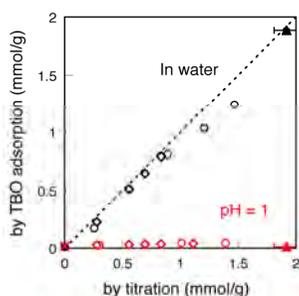
表面荷電基 ($-\text{COOH}$, $-\text{OSO}_3\text{H}$) の定量法として従来用いられてきた伝導度滴定法に代わり、色素吸着を応用して**迅速、簡便に、吸光光度計のみを用いて定量する手法**を開発

- 1) ナノセルロース水懸濁液に過剰の色素(トルイジンブルーO)を添加して2時間振盪。表面官能基と色素分子は1:1の化学量論比で吸着する
- 2) 遠心分離で得られた上清を適宜希釈して可視光吸光度から濃度測定
- 3) 色素減少量が官能基量に相当

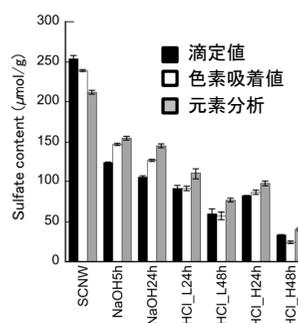
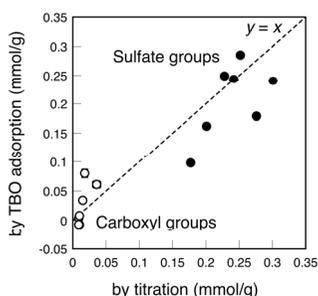


荒木 潤、特願2020-160645。高分子学会プレスリリース。
 Araki, J. *Cellulose* **2021**, 28, 7707–7715 (Erratum: *Cellulose* **2021**, 28, 7707–7715).
 Araki, J.; Nakajima, M. *Cellulose* **2023**, 30, 849–855 (cover article).

ナノセルロース表面荷電基の迅速定量法の開発



滴定および色素吸着による
 $-\text{COOH}$ 基量の比較



- 色素吸着と滴定の値は極めてよく一致。強酸性・弱酸性基を定量可能
- 元素分析よりも色素吸着のほうが滴定値に近い結果を与える
- 吸着は2時間で完了。その後は吸光度測定のみ。100本/日の測定可能
- 布地のような大型試料も定量可能

荒木 潤、特願2020-160645。高分子学会プレスリリース。
 Araki, J. *Cellulose* **2021**, 28, 7707–7715 (Erratum: *Cellulose* **2021**, 28, 7707–7715).
 Araki, J.; Nakajima, M. *Cellulose* **2023**, 30, 849–855 (cover article).

ナノセルロース表面荷電基の迅速定量法の開発



- 色素吸着を用いて、微量の試料量で高スループット(100本/日)、迅速、簡便、安価で滴定と比較しうる表面官能基定量法を開発した。
- 本手法はTEMPO酸化CNFにも適用可能、現場ラインで活用できる。
- 島津製作所アプリケーションニュースに掲載決定(本年度内)。
- パッケージキットの提供を検討中。

荒木 潤、特願2020-160645。高分子学会プレスリリース。
Araki, J. *Cellulose* **2021**, 28, 7707–7715 (Erratum: *Cellulose* **2021**, 28, 7707–7715).
Araki, J.; Nakajima, M. *Cellulose* **2023**, 30, 849–855 (cover article).

CNC(とCNF)の“これから”

28(-5)年やってきて思うこと。

- CNCとCNFは、類似点も相違点もある。
- 相違点があるのだから棲み分けをしたほうがよい。
 - CNF: 超長繊維、低濃度で高粘性、透明性
 - CNC: 棒状粒子系、高結晶性、高濃度、流動性
- (CNCもCNFも)そろそろ補強材料以外の用途があっけい。
※補強材料用途の研究を否定するものではありません
- 水懸濁液にできるCNCは、“水に溶かせるセルロース”として使用できないか。
 - 表面に修飾基を載せられるインクとか
 - 抗体と蛍光分子を載せて血中に送り込んで腫瘍マーカーとか[§]
- そろそろ「CNCってなんだかよくわからない」とか言わずに色々触ってみていただけないか
- そのためには、日本にもっとCNC研究者が増えてくれませんか



[§] Dong, S.; Cho, H.J.; Lee, Y.W.; Roman, M. *Biomacromolecules* **2014**, 15, 1560–1567.

おわりに

- 天然多糖類試料から調製可能なセルロース・キチンのナノクリスタルは、典型的な棒状コロイド粒子である。
- 表面修飾により、多彩な表面荷電基を制御して導入可能である。
- 表面荷電基の量により、種々の懸濁液物性(粘性・液晶形成能・消臭能)を制御可能である。
- 表面への高分子鎖結合により、立体安定化が可能。様々な環境において安定に分散させることが可能。
- 多彩な材料応用が可能な、再生可能バイオマス由来ナノ材料である。

CNCにもできることはまだまだたくさんあります。
たまにはCNCのことも思い出して、使ってあげてください。
(技術的なご相談は喜んで承ります)

謝辞

- 消臭CNC・染料結合CNCの研究は、濱田仁美教授・白井菜月助教(東京家政大)、雨宮敏子助教(お茶の水女子大)、秋山佳丈教授(信州大)との共同研究です。
- 当研究室の過去・現在の学生に謝意を評します。



ご清聴ありがとうございました。
Thank you for your kind attention.

CNFの「五感に訴える」アプリケーション
のためには何に注目すべきか？

京都大学 農学研究科 森林科学専攻

寺本 好邦氏

Nanocellulose Symposium 2023 / 第495回生存圏シンポジウム
「ナノセルロース 夢と現実、そしてこれから Part2」

CNFの「五感に訴える」アプリケーション のためには何に注目すべきか？



京都大学
KYOTO UNIVERSITY



京都大学
農学研究科 森林科学専攻

2022年3月16日
京都大学 農学研究科 森林科学専攻
寺本 好邦

Acknowledgements:

京都大学 山岡英樹さん, 山口友芽さん, 山本千尋さん, 高野俊幸先生
玄々化学工業株式会社 大木博成様, 伊藤拓美様
マナック株式会社 大峠慎二様

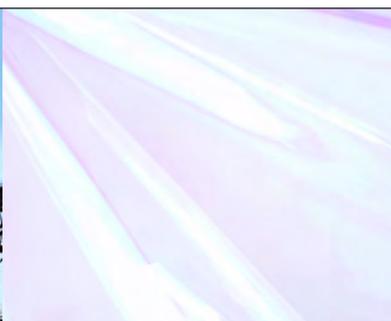
科研費
NAKENHI

21H02256

A-STEP

研究費
研究費
研究費

研究費
研究費
研究費



日本のバイオベース素材関連産業 歴史と伝統 ポテンシャル大



マスバランスアプローチ

バイオマス由来原料



10%

石油由来

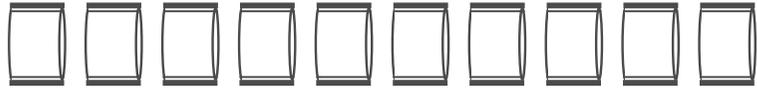


バイオマス10%製品：性能良好（高付加価値？）



バイオマス比率

100%
(高付加価値)



バイオマス比率0%

認証機関（ISCC）→ 登録費用；環境分野に資金

3

バイオベース素材の何を研究？



バイオベース素材の



複合化



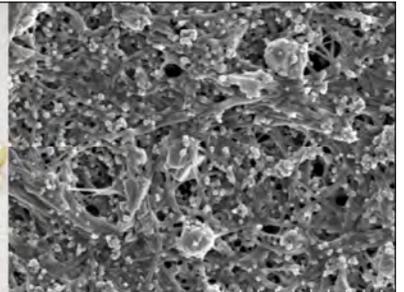
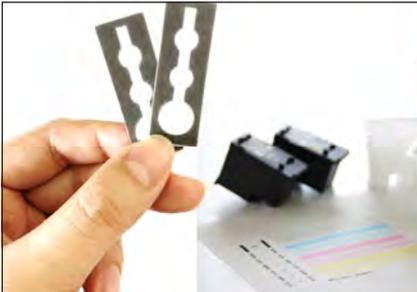
加工法



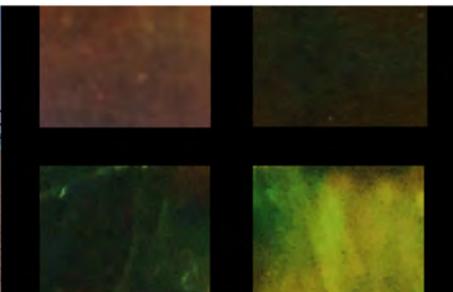
データ活用

また見ぬ機能を引き出す
新しいモノの見方を提案する

5



これまでのサイエンスの蓄積 社会的インパクトへ



6

アプリケーション：

- 身の回りで使い，五感に響く
- 顕在／潜在特性



見究め：

- 収集データ
- 特徴量
- 統計的手法



インパクト：

- 相性, 仕組み
- 解釈, 予測



9



健康増進・味覚



香り

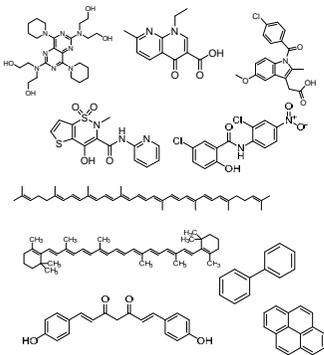


美観

10

事例1

難水溶性化合物



構造, 物性値, etc.

CNFと複合化



- 結晶性低下
- 粒子径減少
- 相互作用形成

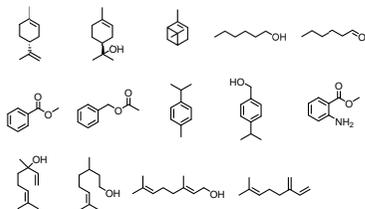
水溶性向上



11

事例2

脂溶性香料



構造, 物性値, etc.

CNFで乳化



- 吸着
- 水中で分散 or 凝集

香気放出制御



香り長持ち



12

事例3

塗膜新品

官能基生成

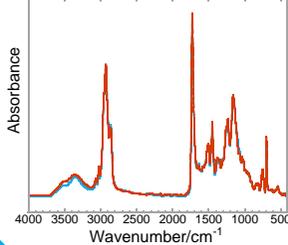
顕在的变化

劣化品

劣化進行



分光法で検出



- 外観
- 測色
- 付着力
- 硬度
-
-
-



潜在的変化

- 熱分析
- レオロジー
-
-
-

13

バイオベース素材研究

- 草の根データ駆動
- 目のつけどころ
- 構造論的分析

五感にまつわる産業資材としてのインパクトへ

リアクティブプロセスによる

CNF 補強 PP の製造

京都大学 生存圏研究所

森下 滋氏

Nanocellulose Symposium 2023 / 第495回生存圏シンポジウム

リアクティブプロセスによるCNF補強PPの製造

京都大学 生存圏研究所

森下 滋

従来製法の概要

CONFIDENTIAL

パルプの疎水化化学反応工程：アセチル化反応を選定

薬剤**洗浄**工程 ⇔ **乾燥**工程 が必要

パルプ練りほぐしに必要な薬剤
(MAPP及び溶媒) と混合

溶媒は水分蒸発後のパルプの固化和防止
高沸点品(300°C程度)を採用



- ・水の乾燥
- ・繊維の練りほぐし

「京都プロセス」

- ・繊維含有率計測
- ・希釈に必要なPP追加



- ・溶媒の乾燥
- ・PPによる希釈練り

成形工程へ

発表製法の概要

CONFIDENTIAL

未変性汎用パルプ（ネバードライパルプ）

①解繊品、②未解繊品、両方のパルプを使用可能

「パルプの疎水化を行う薬品と混合」
※常温下での混合のみで疎水化を達成

各種添加剤混合

PPと混合し添加



ペレット

成形工程へ

- ・水・溶媒の乾燥/回収
- ・熔融樹脂と練り込み中の化学反応

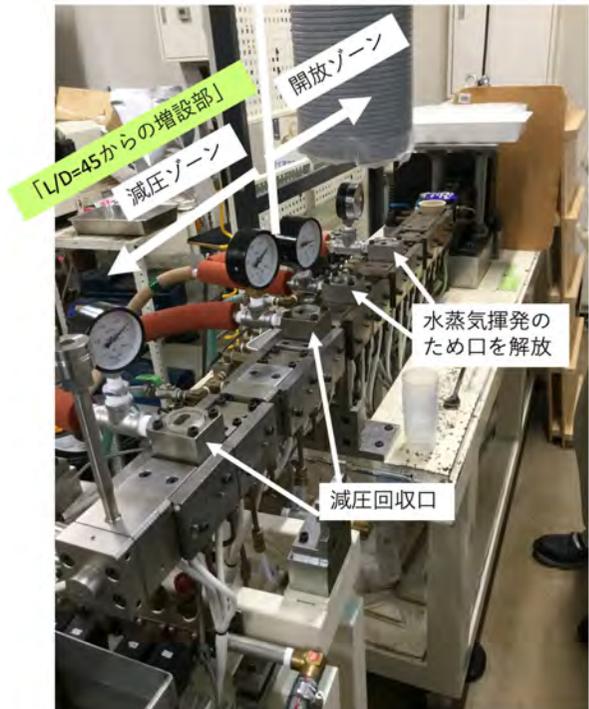
①短軸L/D=45では2パスで作成、②長軸L/D=75の場合ワンショットで作成

L/D=75エクストルーダーによるワンショットPP練込み

CONFIDENTIAL



前半部で水蒸気をとばし、その後の減圧吸引で残留溶媒を回収



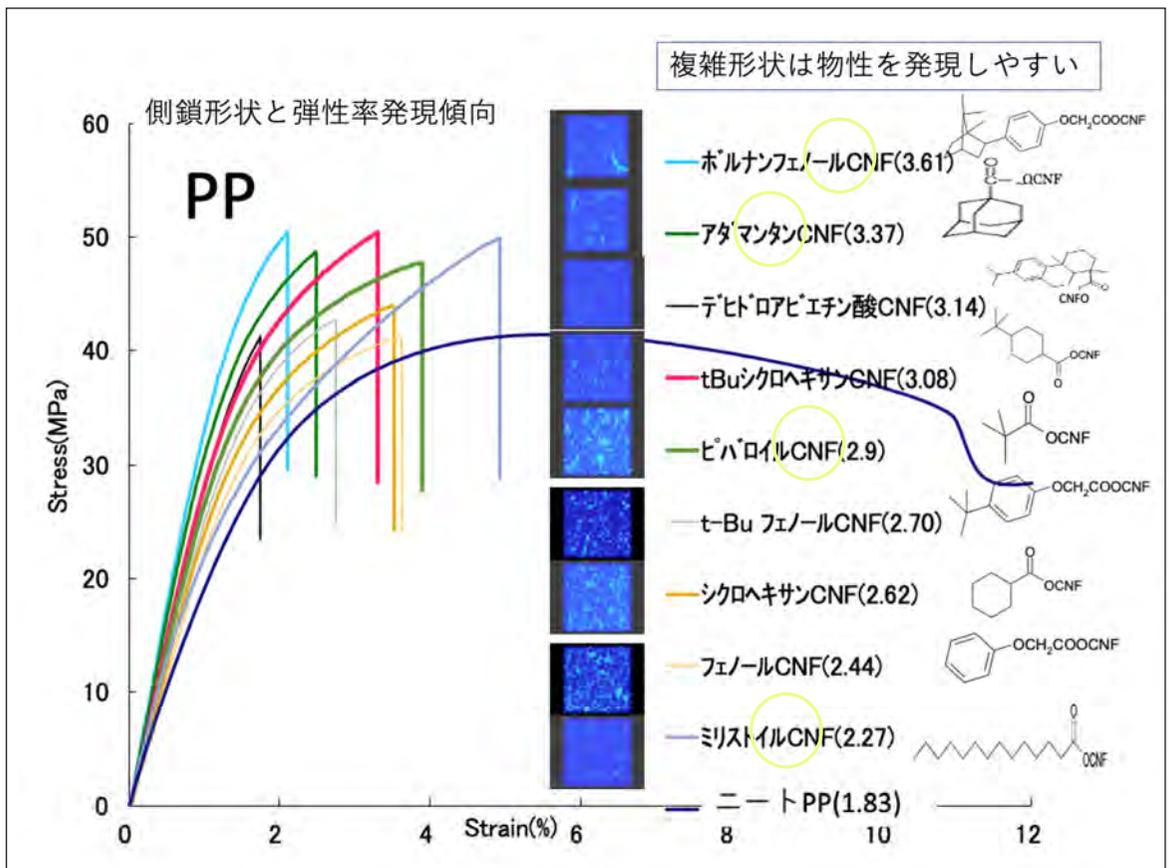
解繊パルプの疎水化反応

本製法で疎水化薬剤にカルボン酸を選定した理由

「今までの知見」
 カルボン酸由来の側鎖を化学変性で付加したセルロースをPPに練り込んだ際に特定側鎖で顕著な物性向上が見られた

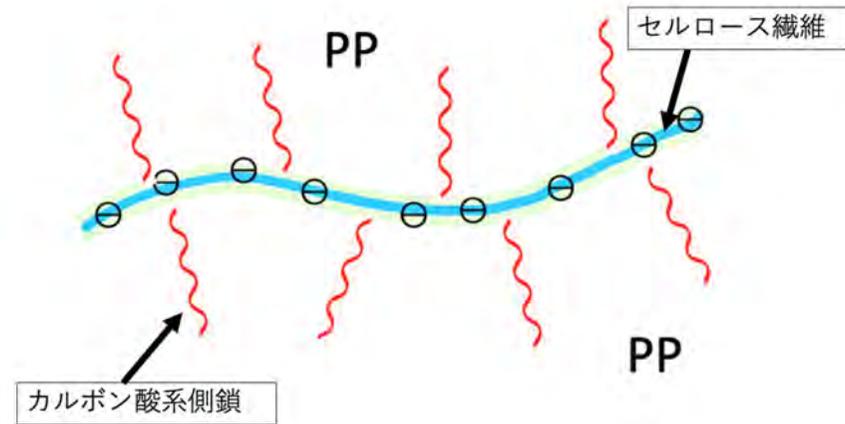
「発表されている報告書」

・平成29年度（2016年） 科学研究費助成事業 研究成果報告書「セルロースナノファイバーを用いた革新的HDPE構造制御」

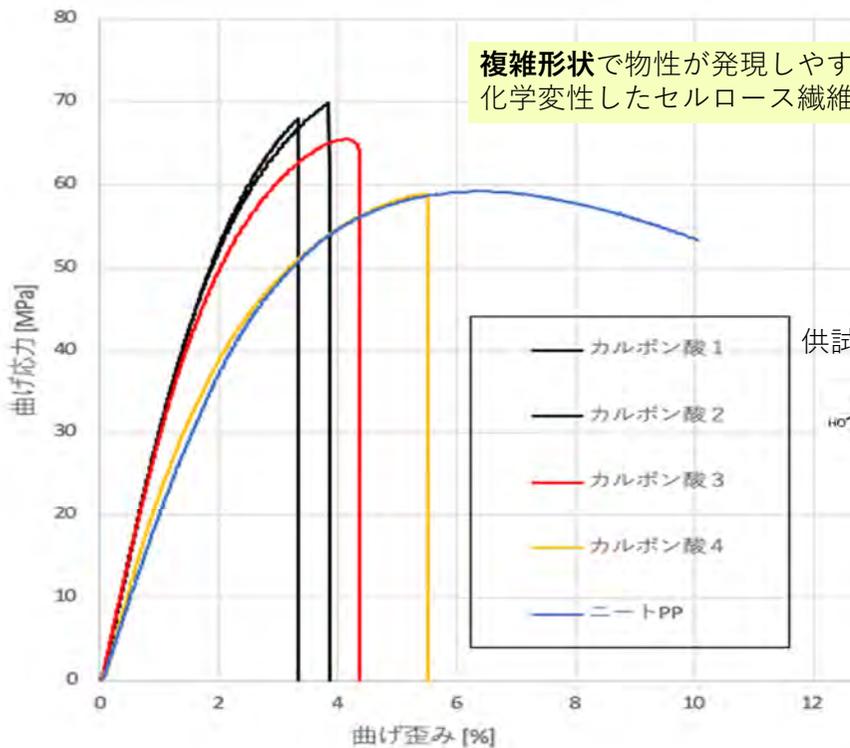


本発表製法成形体の模式図

化学変性を用いず常温混合のみでカルボン酸系側鎖をセルロース繊維表面に付加

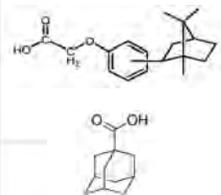


本発表製法による試作結果



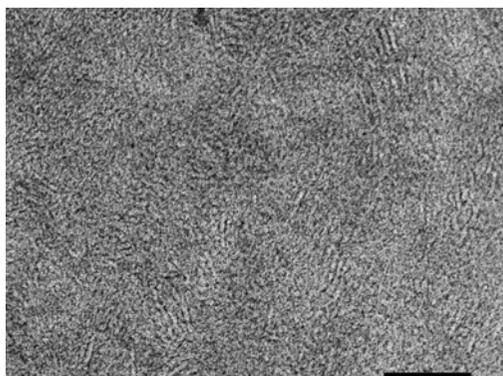
複雑形状で物性が発現しやすい
化学変性したセルロース繊維と同様の結果

供試カルボン酸の例



PPの結晶状態 佐野博士 撮影

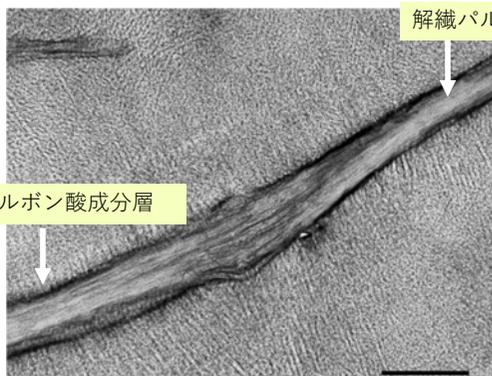
ニートPP



ラメラのランダムな配向

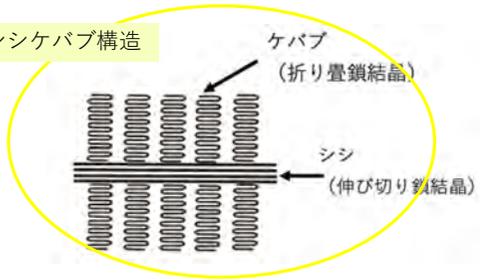
200nm

本発表製法



規則的な配向：ダブルシシケバブ構造

シシケバブ構造



解繊パルプの表面にカルボン酸成分の層が形成され

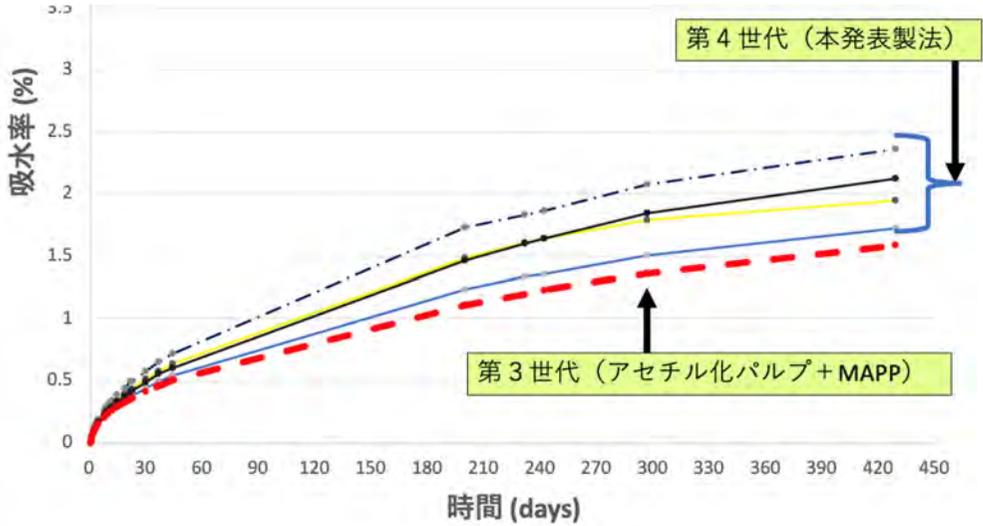
- ①その表面から成長するPPのケバブ 及び
- ②PPによるシシケバブの成長が確認できた

吸水性試験結果

：長時間常温浸漬試験による評価

未変性パルプを供試したPP成形体（本発表製法）の吸水性をアセチル化パルプを供試したPP試験体の吸水性と比較

本発表処方（第4世代）によるPP成形体の吸水性
：アセチル化パルプ処方（第3世代）との比較



420日の長時間水浸漬試験においても1.6%~2.4%の吸水率にとどまり、第3世代法の1.5%レベルと大差ない吸水性であった

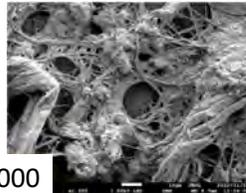
解繊を全て京都プロセスで行う製法

- ・未解繊のネバードライパルプ（NBKP）の解繊を全て京都プロセスで行う

未解繊パルプと処理液を常温下で
 L/D=45 エクストルーダーで練込み混合
 ※解繊補助とカルボン酸系薬剤による表面被覆



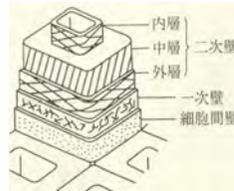
before



X1000

after

スケールバー10μm



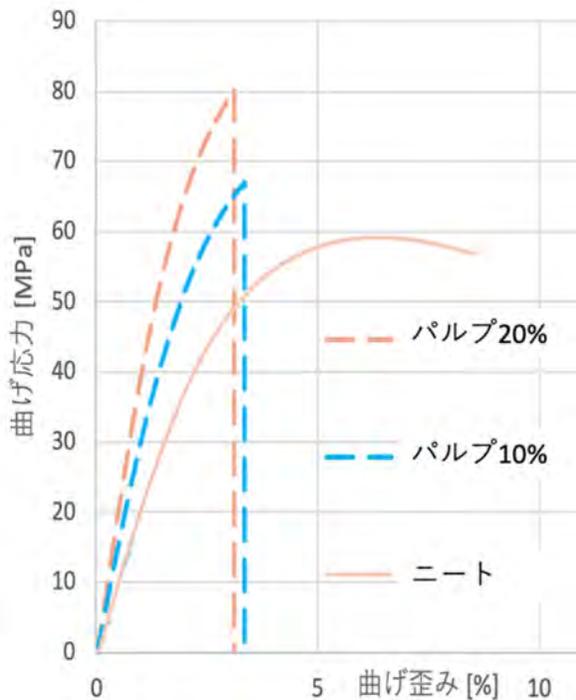
一次壁以内のタガがほぐれた状態
 (まだ未解繊部分が多数残存)



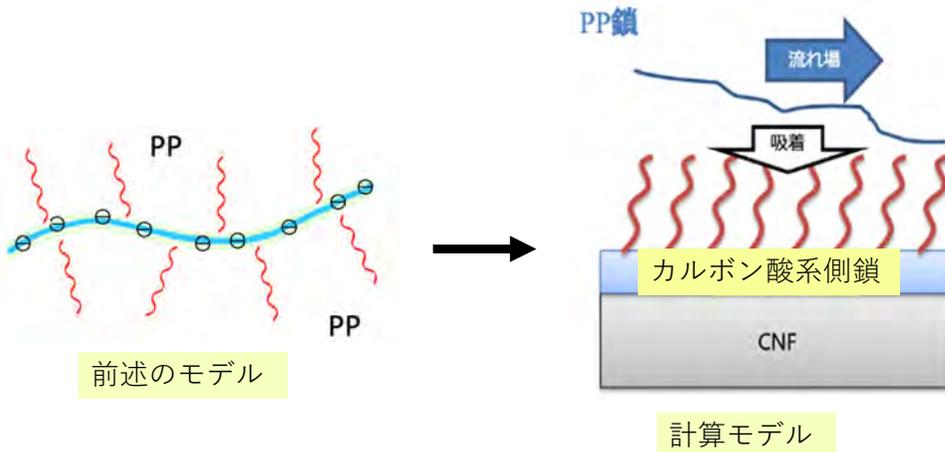
L/D=75 エクストルーダーでPPと熔融混合

仕上げの解繊を熔融樹脂中で行う

未解繊パルプを用いた製法の物性



カルボン酸側鎖による「PPの捕捉と吸着」を計算する



「計算モデル化の設定条件」

- ・ PPは計算負担を減らすために100量体に設定
- ・ 射出成形を想定しPPとカルボン酸側鎖には流れに相当する力を加える
- ・ CNFの表面はカルボン酸系側鎖に覆われており計算上考慮しない

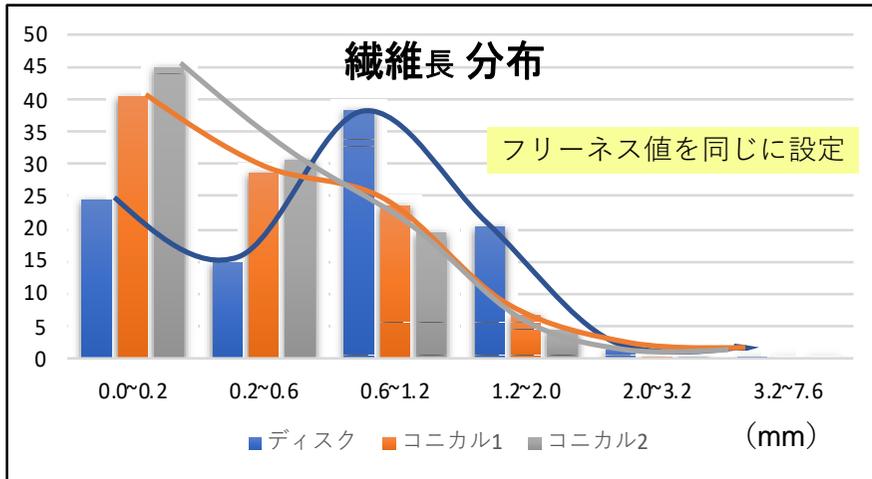
CONFIDENTIAL

解繊繊維の高効率生産システムの開発

コニカルリファイナー選定の理由

CONFIDENTIAL

同一パルプをDDRとコニカルリファイナーで叩解した繊維長分布

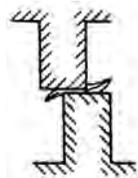
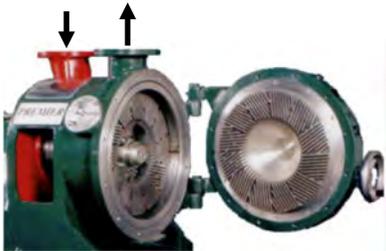


- ・ DDR解繊では長い繊維が解繊されないまますり抜けている傾向が見受けられる
- ・ コニカルリファイナーは短い繊維に効率よく解繊される傾向がある

DDRの構造と解繊の傾向

CONFIDENTIAL

DDRの解繊刃の構造



回転刃を固定刃に押し付けて解繊（叩解）する

「解繊の傾向」

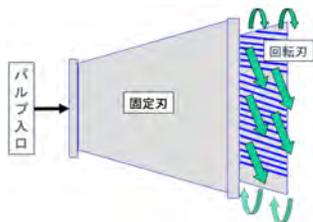
- ・ 原料の滞留時間が短い
 - ・ 強い遠心力でショートカットしやすい
- ⇒ 一部の繊維が強く叩解される傾向
(原料の叩解の均質性が少なめ)



コニカルリファイナーの構造と解繊の傾向

CONFIDENTIAL

コニカルリファイナー 解繊刃の構造



強い回旋流で解繊

「解繊の傾向」

- ・原料の滞留時間が長い
- ・遠心力で飛ばされた原料は刃物コンタクトしやすい仕組み（ショートカットしにくい）



- DDRとコニカル型では、リファイナー内の原料流れが全く異なる
- プラスチック・トレーサーを原料に混ぜた調査では、DDRでは原料の**30%**が刃物とコンタクトすることが判明
- 同様の調査で、コニカル型リファイナーでは原料の**90%**が刃物とコンタクトすることが判明

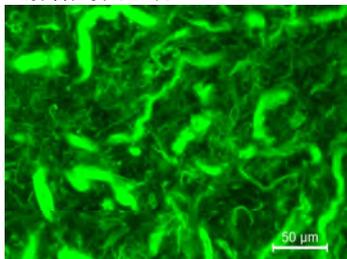
初期型コニカルリファイナー解繊繊維を用いたPP成型体試作

CONFIDENTIAL

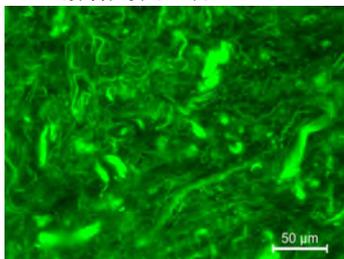
PP成型体内の繊維分散状態

・ネバードライパルプの中にパルプ工程の熱履歴などにより角質化した**難解繊繊維**が存在し解繊の二極化が目立つ

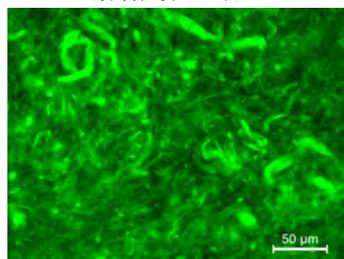
解繊時間10分



解繊時間30分

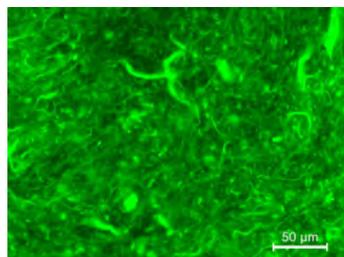


解繊時間60分



解繊の二極化

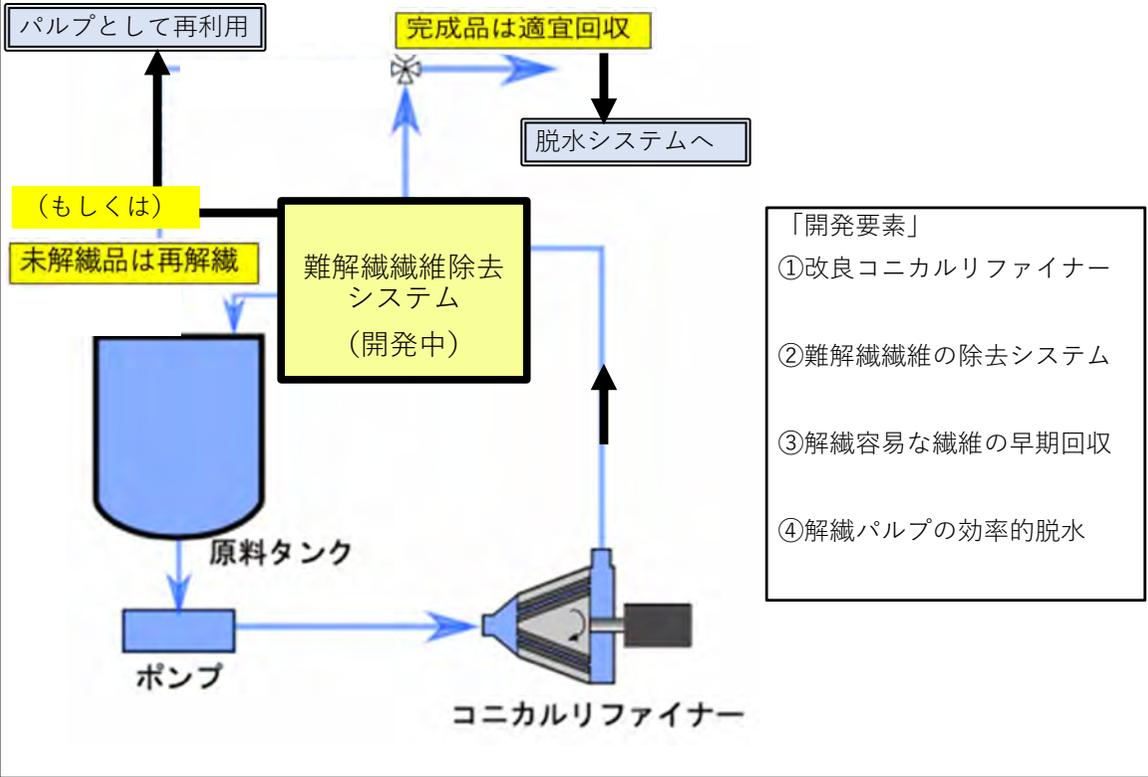
市販解繊繊維（MFC）



※難解繊繊維の除去技術を開発すれば、より短時間での解繊が可能

ダメージの少ない高効率解繊システムへの改良

CONFIDENTIAL



供給セルロースファイバーの多様化と
それらの多くの応用実用化事例
(地独) 京都市産業技術研究所
北川 和男氏

2023/2/28

ナノセルロースシンポジウム2023

供給セルロースナノファイバーの多様化と それらの多くの応用実用化事例

(地独)京都市産業技術研究所
研究フェロー 北川 和男
E-mail:kazuok@tc-kyoto.or.jp

1

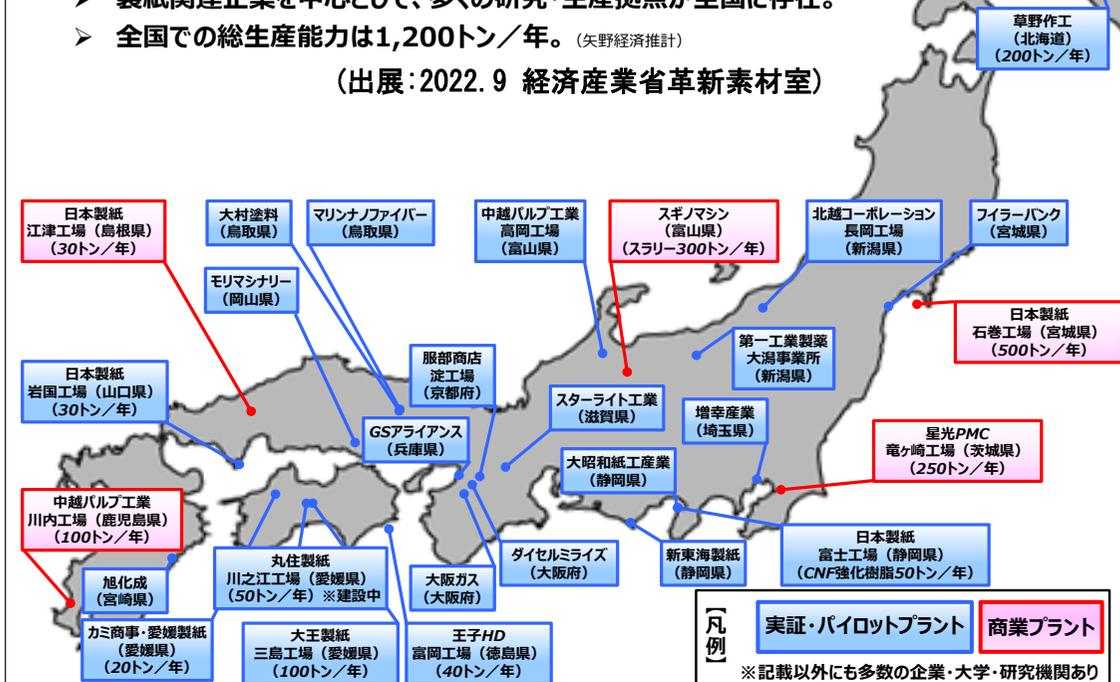
1. 多種多様化する供給CNF

2

■ 国内の主なCNF生産拠点

- 製紙関連企業を中心として、多くの研究・生産拠点が全国に存在。
- 全国での総生産能力は1,200トン/年。(矢野経済推計)

(出展:2022.9 経済産業省革新素材室)



■ 機械的解繊CNF

■ シングルCNF

■ カルボキシメチル(CM)化CNF

■ CNC(セルローズナノクリスタル)

■ バクテリアセルローズ(発酵セルローズ)

■ キチンナノファイバー

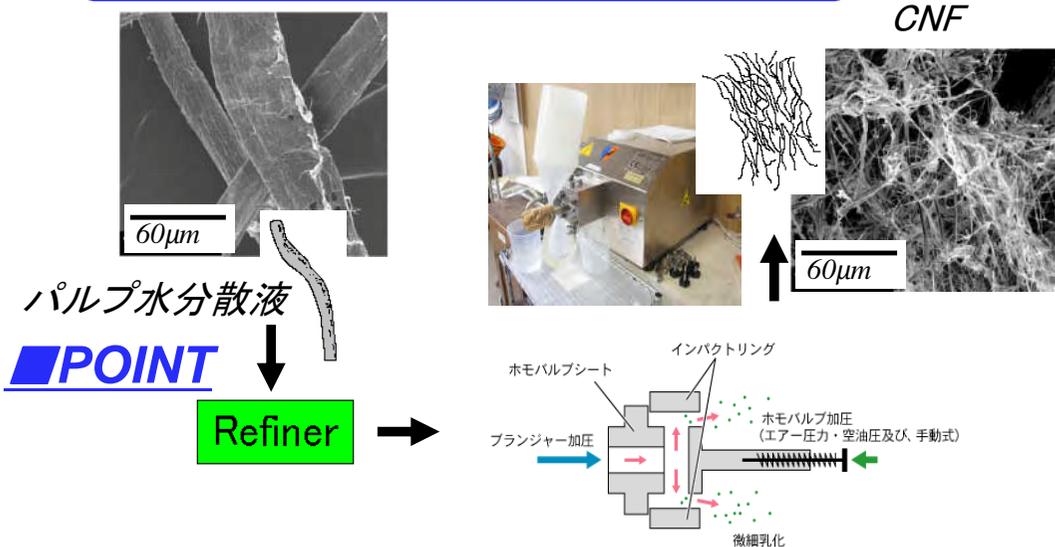
■ 機械的解繊CNF

(繊維巾 数十nm～数百nm)

5

■ ダイセルミライズ(株) “微小繊維状セルロース「セリッシュ」”

高圧ホモジナイザー処理



米国レオニア社 ⇒ 1990年代 ダイセル化学がライセンス導入

A. F. Turbak, et al.: J. Applied Polymer Science:

B. Applied Polymer Symposium, **37**, 815 (1983)

6

●2018.3 増幸産業(株) CNFサンプル製造販売開始

(※含む LODIGEL 信越化学工業)

グラインダー処理

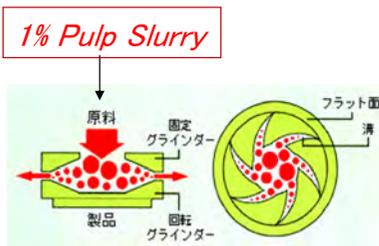
[L-HPC]



グラインダー



砥石



●T.Taniguchi, K.Okamura, Polymer Int., 47(3), 291(1998).

2018/4/3 朝日

柑橘ナノファイバー

※2021/3/1 日経MJ
愛媛製紙
15-20トン/年 生産体制
化粧品分野へ展開

今治タオル×ミカン

皮由来の新素材、糸の強度高める

愛媛県代表的な産物の「今治タオル」と「ミカン」を掛け合わせた製品づくりが、今治で進んでいる。タオルを織ると繊維の強度を高めるため、ミカンの皮から作った特殊な繊維を使う技術を開発した。かんきつだ。

大学や組合連携

ミカンの皮で作ったのは、Nを添加した繊維は粘りや強さが増す。愛媛県かんきつ産業者組合が、愛媛大学と連携して、Nを添加した繊維を開発した。Nを添加した繊維は粘りや強さが増す。愛媛県かんきつ産業者組合が、愛媛大学と連携して、Nを添加した繊維を開発した。

かんきつの香り

大学が「ミカン」を皮の繊維を原料として加工し、昨年にタオルへの応用が成功。繊維の強度を高めるため、Nを添加した繊維を開発した。Nを添加した繊維は粘りや強さが増す。愛媛県かんきつ産業者組合が、愛媛大学と連携して、Nを添加した繊維を開発した。

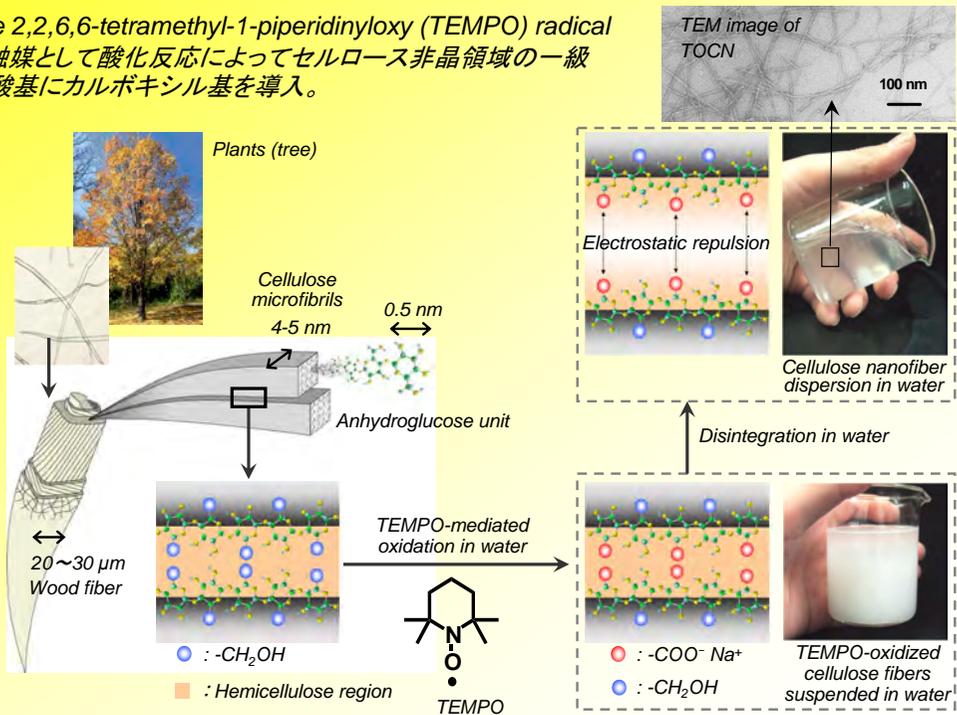
■ シングルCNF

(繊維巾 3nm)

11

■ TEMPO酸化 (2006年 東京大学磯貝先生・齋藤先生)

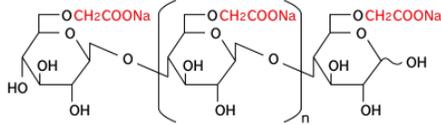
The 2,2,6,6-tetramethyl-1-piperidinyloxy (TEMPO) radical を触媒として酸化反応によってセルロース非晶領域の一級水酸基にカルボキシル基を導入。



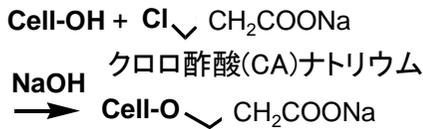
12

カルボキシメチル化CNF

■2019年3月 日本製紙江津工場 年産能力 30トン ⇒最大100トン拡張可能
固形分90%粉末(巾数十nm) ⇒巾数nm(透明分散液) ※CMC相当



・合成ルート



- ・生産量: 25万トン/年
- ・食品用増粘剤, 練菌磨
- ・代表的水溶性セルロース誘導体

⇒DS:0.6~1.5~2弱(水溶性)
DS:0.1~0.2(I型結晶状態)

品種	純分 (%)	エーテル化度DS (mol/C6)	粘度 (mPa・s 1%,25°C)	備考
F	99.0以上	0.55~1.0	7~15000	食品添加物規格、外原規適用グレード
A	90以上	0.65~1.6	3~2000	超高エーテル化度、超低粘度グレード
P	80~90	0.55~0.65	7~1000	捺染・製紙用特殊グレード
S	70~80	0.55~0.75	7~1000	バインダー・土木用テクニカルグレード
B	50以上	0.45~0.55	6~30	洗剤用テクニカルグレード

2018/12/3
日本製紙(株)
リリース

ニュースリリース

富士市の老舗・御菓子庵「田子の月」のこだわりの逸品に当社CNF「セレンピア®」を採用

～当社独自のCM化CNFを提供、「エコプロ2018」に展示～

2018年12月03日

日本製紙株式会社

日本製紙株式会社(本社:東京都千代田区、社長:馬城 文雄、以下「当社」)は、昨年9月に富士工場(静岡県富士市)に研究開発機能を一部移転するなど、富士市を主要拠点のひとつとしてセルロースナノファイバー(CNF)の研究開発を進めています。

このたび、CNF振興に力を入れている富士市の仲介により、富士山の麓で創業60年余の歴史を誇る菓子メーカー、株式会社田子の月(本社:静岡県富士市、社長:牧田 桂輔、以下「田子の月」)が新たに発売するごら焼きに、当社CNF「セレンピア®」が採用されました。

CNFは、植物由来のセルロースをナノサイズまで解きほくした超微細の新素材であり、その特性を活かし、食品・化粧品をはじめ幅広い産業分野での用途が期待されています。当社は、10年余に及ぶ研究開発に基づき様々なタイプのCNFの量産化体制を整えております。今回採用されたCNFは、長年にわたる食品添加物としての製造・販売実績を持つカルボキシメチルセルロース(CMC)を当社が独自に開発した、CM化CNF(カルボキシメチル化CNF)です。

田子の月が新たに製造・販売するごら焼きは、北海道十勝産小豆の美味しさを思う存分お楽しみいただけるように、皮、餡の練り込みや食感、すべてにこだわって開発された逸品で、「セレンピア®」を使用することでこれまでない「ふわっと、しっとり」を実現することに成功しました。この新たに生まれたごら焼きは、12月8日(土)より、静岡県内の田子の月直営店舗で販売が開始されます。



■日本製紙のCNF「セレンピア®」

当社のCNFは「セレンピア®」ブランドとして展開しています。

タイプ	製造拠点	主な分野
TEMPO酸化CNF	石巻工場(宮城県石巻市)	工業全般
CM化CNF	江津工場(島根県江津市)	食品・化粧品など
CNF強化樹脂	富士工場(静岡県富士市)	構造材料(自動車・家電など)

今後も幅広い産業分野での用途開発を進めていきます。

■ CNC (セルロースナノクリスタル)

(繊維巾 10nm ~ 長さ 90-120nm)

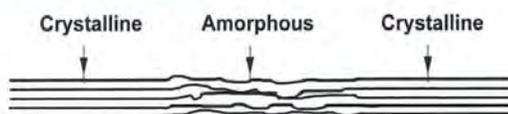
19

CNC: 酸加水分解

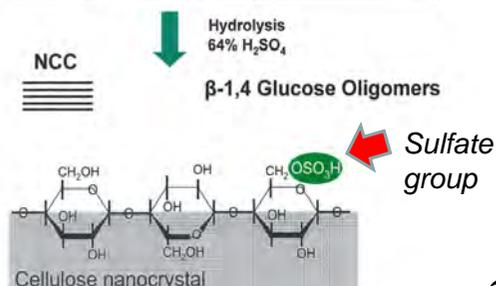
- 原料: 精製パルプ、**コットン**
- 処理法: 60-70%(64%)硫酸(あるいは塩酸)中に浸漬し、70°C、10-30min あるいは45°C、3hr
- 中和・洗浄 →

超音波処理

Preparation of NCC from Bleached Kraft Pulp



B. O'Connor, FPInnovation, 2011



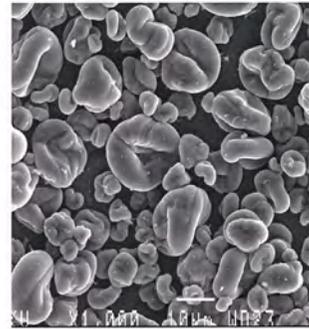
20

CNC

NCC in Water



Spray dried NCC



In H₂O
←

10 μm

Avg. Dimensions: 90-120 nm x 10 nm

© FPInnovations

B. O'Connor, FPInnovation, 2011

●CNFは長いものがあるから使えない!!

■日本でのCNC研究 東大空閑先生

⇒信州大荒木先生

■東北大有田先生(東北大ベンチャー)

フィラーバンク(株)

※原料:綿、綿布 ⇒ヘミセルロースのないセルロース純度大

・硫酸加水分解

—CH₂OSO₃H

・塩酸加水分解

—CH₂OH

■東亜合成(株)次亜塩素酸Naを用いた酸化セルロース

繊維巾 3-4nm、繊維長 200nm 以下 ⇒10wt%で供給

■ バクテリアセルロース (発酵セルロース)

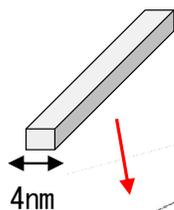
培養法 (リボン状 10nm × 50nm)

23

■ 培養法 (北大 田島先生、北海道 草野作工) ex. 冷凍食品ドリップ防止 (土佐蒲鉾)
 “発酵セルロース” ⇒ 2022年4月生産能力大幅UP (3t/年 ⇒ 200t/年)

バクテリアセルロース

セルロース
マイクロフィブリル

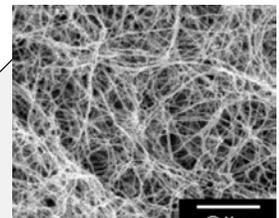


酢酸菌

10nm

マイクロフィブリル束

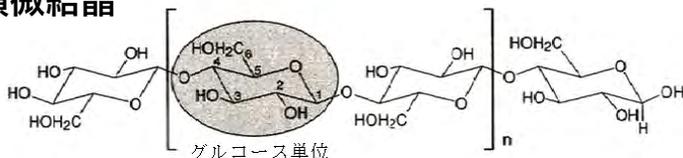
ナノネットワーク



20-50nm

- ✓ 強度 → 鋼鉄の5倍以上
- ✓ 線熱膨張 → 石英ガラス相当, ガラスの1/50

伸びきり鎖微結晶



セルロース鎖

24

バクテリアセルローズ



- ナタデココ (Nata de Coco)
- 酢こんにゃく

2020/6/6
神奈川県小田原市

※発酵セルローズの採用例

2020年 6月6日 土曜日 No.2813

山梨ニュース

小田原・箱根・湯河原・真鶴版

曾我の老舗「正栄堂」 新素材でユニーク和菓子

食感良く製造ロス減も

「Nata de Coco」は、細菌が作る天然の繊維で、食感も独特で、甘味料や油脂に代わる役割も果たす。製造ロスを減らす効果も期待されている。

正栄堂の和菓子職人・白井孝典氏は、この新素材を「セルローズ」として、和菓子づくりに活用している。セルローズは、細菌が作る天然の繊維で、食感も独特で、甘味料や油脂に代わる役割も果たす。製造ロスを減らす効果も期待されている。

「セルローズ」は、細菌が作る天然の繊維で、食感も独特で、甘味料や油脂に代わる役割も果たす。製造ロスを減らす効果も期待されている。

株式会社 正栄堂
神奈川県小田原市曾我町808
TEL: 0865-42-0724

再生医療に展開へ
草野作工、VBに原料供給

草野作工 北海道旭 食べられるセルロースナ
市、草野作工は、ノファイバー（CNF）

だ。2013年から北海
道大学と共同研究を重ね
てきた。17年には北大か
ら技術移転を受け、年産
33トンのベンチプラントが
フル稼働している。ユー
ザサイドのスケールア
ップに合わせて、今年か
ら来年にかけて200
400トンの生産体制
を整備する計画を立てて
いる。

再生医療では、徳島大
学の3D培養技術を有す
るベンチ「1」同材料を
提供。同分野での存在感
を高めている。植物由来
のナノセルロースと比較
して、繊維が長く均質で
密度が総目標を保持。
また、高い生体適合性を
論じた幅広い分野での採
用を目指す（同社担当
者）と展望を語った。

CNFの主流は紙パル
プや木材チップを解繊し
て製造したもの。同社は、
北海道大学が開発した酢
酸菌でCNFを合成する
技術を活用し、工業化に
取り組んでいる。
今年8月に発表された

を食肉塗のみならず、
再生医療にも展開してい
く。大学との共同研究に
よる腸内細菌（腸内フ
ロミ）の改善効果を発
見。また、大学発ベンチ
「1」への原料提供を通じ
て再生医療分野にも進出
していく。

（Fibnano）フ
ライナ（）は、国内で
は珍しい食べられるCN
F。テンサイやサトウキ
ビ由来の砂糖が主原料

■ キッチンノファイバー
(繊維巾 数十nm~数百nm)

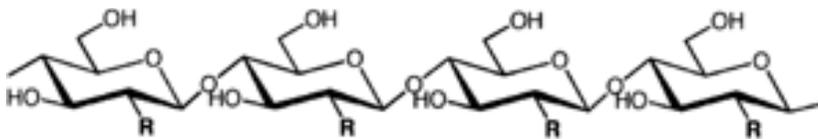
■キッチンファイバー



※鳥取大学 伊福先生⇒(株)マリンナノファイバー

⇒2022.3.18 VBL 巢立ち ⇒2022.11.29 星光PMC (株) 子会社化 29

※鳥取大学 伊福先生⇒2016年4月(株)マリンナノファイバー
⇒2020年5月(株)日本触媒と化粧品素材で業務提携



セルロース : R = OH
 キチン : R = NHAc
 キトサン : R = NH₂

図 セルロース, キチン, キトサンの化学構造

ミドリムシナノファイバー

化学工業日報
2022年6月3日

ミドリムシ由来ナノファイバー

四国製紙社が完成した「ユーグリード」は、ユーグレナ由来のナノファイバーと、新規市場を創出する。繊維の生産性が高いユーグレナ由来のナノファイバーと、新規市場を創出する。繊維の生産性が高いユーグレナ由来のナノファイバーと、新規市場を創出する。

PNFで新規市場創出

CNF代替、食品用も

ユーグリード
ユーグレナ由来のナノファイバーと、新規市場を創出する。繊維の生産性が高いユーグレナ由来のナノファイバーと、新規市場を創出する。

繊維の生産性から、ユーグレナ由来のナノファイバーと、新規市場を創出する。繊維の生産性が高いユーグレナ由来のナノファイバーと、新規市場を創出する。

ユーグレナ由来のナノファイバーと、新規市場を創出する。繊維の生産性が高いユーグレナ由来のナノファイバーと、新規市場を創出する。

セルロースナノファイバー関連サンプル提供企業一覧

【第15版】2023年2月1日現在

(地域)京都市産業技術研究所調べ(協力:近畿経済産業局)

PDFファイル http://kyoto.or.jp/2023/02/CNF_Sample_15th.pdf

2023/2/1
第15版発行(28社)



2016/3/22
初版発行(10社)

■検索ワード
“セルロースナノファイバー サンプル一覧”

■http://tc-kyoto.or.jp/2023/02/CNF_Sample_15th.pdf

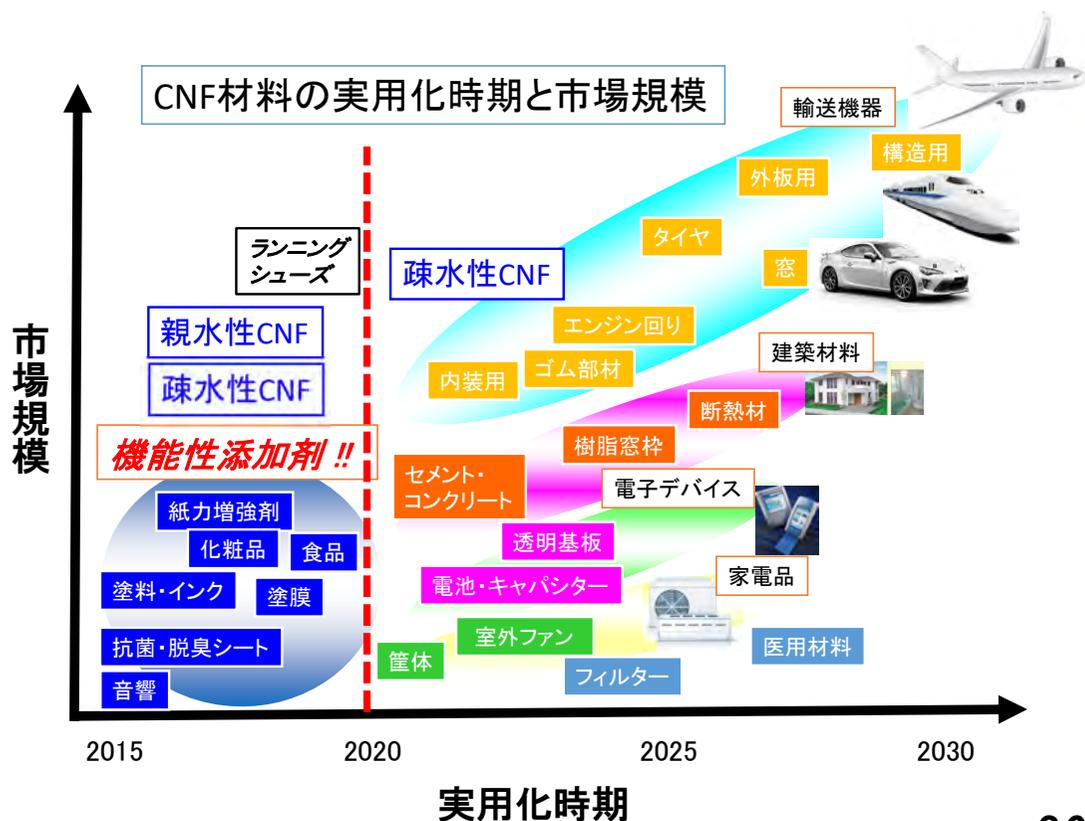
企業名	王子ホールディングス(株)		日本製紙(株)	
ホームページ	http://www.shohdai.co.jp/shimizu.html		http://www.nipponpaperindustry.com/product/04/	
問合せ先	部署	イノベーション推進本部 CNF創造センター	バイオマテリアル事業推進本部 バイオエッセンス/CFN/CFN事業推進部	
	住所	〒135-8558 東京都江東区豊洲1-10-6	〒101-8282 東京都千代田区神田駿河台4-6 (豊洲/水辺プラザ)	
	電話又はメール	TEL: 03-3533-7006 E-mail: CNF@shohdai.com	E-mail: 各ホームページから資料可能	
サンプル名称	【水が抽出したCFN】 【繊維のCFN】 【シート】 【繊維】 【粉末】 【繊維紙】		【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】	
	【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】		【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】	
サンプル提供 及び特徴	弊社CFNサイトよりお問い合わせください。 http://www.shohdai.co.jp/shimizu.html		お問い合わせ先 お問い合わせ先 お問い合わせ先	
	お問い合わせ先 お問い合わせ先 お問い合わせ先		お問い合わせ先 お問い合わせ先 お問い合わせ先	
サンプル の状況	スライアール	パウダー	シート	CFN-PA、CFN-PC 粉末製品
原料	植物繊維(パルプ)		植物繊維(パルプ)	植物繊維(パルプ)
繊維	繊維径: 約20nm (10nm程度までCFN) 平均繊維長: 繊維径の約10倍程度、 10μm以上の繊維長も不可不可能		繊維径: 約20nm 繊維長: 約10μm	繊維径: 約20nm 繊維長: 約10μm
製法	化学的/物理的/生物学的 化学的/物理的/生物学的		化学的/物理的/生物学的	化学的/物理的/生物学的
特徴	【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】		【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】	
	【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】		【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】 【CFN】	
想定用途	食品(包装材、容器、食品包装、食品包装) 包装材(フィルム、ラミネート、ラミネートフィルムなど) 包装材(フィルム、ラミネート、ラミネートフィルムなど) 包装材(フィルム、ラミネート、ラミネートフィルムなど)		食品(包装材、容器、食品包装、食品包装) 包装材(フィルム、ラミネート、ラミネートフィルムなど) 包装材(フィルム、ラミネート、ラミネートフィルムなど) 包装材(フィルム、ラミネート、ラミネートフィルムなど)	
イメージ				

2023.2.1-3 nano tech 2023 <CNF立体サンプル展示>東京ビックサイト



2. 多種多様なCNF材をもとに 多様な応用展開が始まっている

35



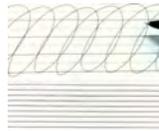
36

これまでの製品群(2015年)

商品化例① ボールペン: 三菱鉛筆、第一工業製薬



CNF特有の粘性を利用してボールペン用ゲルインキを開発
～速書きでもカスれない“SKIP FREE”描線を実現～

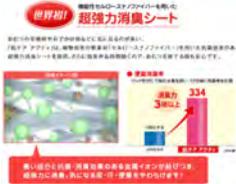


CNFを配合した
ゲルインキ



従来インキ

商品化例② 紙おむつ: 日本製紙クレシア、日本製紙



比表面積の大きいCNFの特性を
利用して消臭シートを開発

～大人用紙おむつ

『肌ケアアクティ』に採用～

<http://acty.crecia.jp/hadacare/>



商品化例③ 振動板: オンキヨー、中越パルプ工業



CNFの高弾性を利用して振動板の開発に成功

～2016年より商品化し、車載スピーカーやオンキヨーの
ブランド製品に採用～

開発された振動板(スピーカーコーン)

スピーカー振動板の物性値で重要なヤング率が2倍に向上し、
広域再生 帯域が拡大

37



星光PMC STARCEL®



京都プロセス™

■世界初！次世代高機能素材「セルロースナノファイバー」を ミッドソールに活用したシューズを商品化 ※星光PMC (株) ⇒ (株) アシックス

高機能ランニングシューズ「GEL-KAYANO 25 (ゲルカヤノ 25)」



2018年6月1日 プレスリリース
販売開始



DYNAFLYTE 3

- 2018/8 DYNAFLYTE 3
- 2018/10 DYNAFLYTE 3 SOUND
- 2019/1 GEL-KAYANO 25 東京マラソンモデル
- 2019/1 GEL-NIMBUS 21



38

2019年3月 採用・販売実績例



2018年より**500万足**以上の販売実績

asics INSTITUTE OF SPORT SCIENCE

⇒ **2022年12月累計 1000万足販売実績 (アシックス)**

39

■環境省 NCVプロジェクト

2019/10.24-11.4
東京モーターショー

試作例



化学工業日報
2019年10月25日
於 東京モーターショー

住友ゴム
エナセーブ NEXT III

商品化



ウェットグリップ性能の低下を従来比半減（東京モーターショーで製品発表する山本梧シ社長）

住友ゴムは、革新的なポリマーと世界初のセルロースナノファイバー（CNF）採用の長寿命エナセーブ DUNLOP エナセーブ NEXT III を開発した。新開発の「水素添加ポリマー」の採用によりウェットグリップ性能の低下を従来比半減することに成功。CNF による技術「ADVANCED

長寿命の CNF タイヤ
住友ゴム 独自ポリマーで実現

新開発の水素添加ポリマーは、ステレン・ブタジエンゴム（SBR）をベースに水素を添加することでゴム内部の分子の結合力を高めるとともに、切れた部分に酸素が結合してくっつくことで切れても元に戻る性質がある。これによりウェットグリップ性能の低下を従来比半減させることに成功した。また、高機能バイオマス材料である CNF をタイヤに初めて配合した。

ヤの剛性をコントロールし快適な乗り心地を実現したほか、原材料面での環境性能も高めた。タイヤは使用による摩耗や経年による新品時からの性能が低下していく。同社は独自の人工知能「Tyre Lead Analy sis」と新材料開発技術「ADVANCED 4D NANO DESIGN」を駆使してこの仕組みをモデルレベルで解明し、結果を基にポリマーメーカーと共同で新規ポリマーとして完成させた。同社は次世代タイヤ開発コンセプト「SMART TYRE CONCEPT」を掲げ、タイヤの新品時の性能を持続させる性能持続技術「サイクルアセスメント（LCA）」を取り入れた商品開発を推進している。新製品はこれら主要技術を採用した第1期商品として、2020年の予定を1年前倒しして12月1日に発売する。

日本製紙の CNF「セルロニア」を採用し、ゴムへのコンパウンディングには三菱ケミカルのカイボンブラックマスターバッチの製造技術を活用することで、高次元の CNF が分散したゴム材料の開発に成功。タイヤの回転方向に配列することで、周方向には硬く強い性質でありながら径方向では柔らかさを兼ね備え、快適な乗り心地を実現した。

京都新聞
2020/12/12

■(株)ネイチャーギフトの設立

(株)ヘキサケミカル
[独立系のコンパウンドメーカー]
と共同で

軽くて丈夫 植物由来の極細繊維

CNF 普及へ新会社

京都大教授ら効率的製造法活用

CNF は木質繊維を、の1/10のレベルに微細化し、その10倍分、化した素材、重さは銅の5分の1、強度は5倍あり、CNF をプラスチックや樹脂に混ぜて強度が一気に高まる。矢野氏は京都市産業技術研究所の協力を得て、新たな製造手法「一部プロセス」を開発。コストは従来の10分の1に下げ、スポンジタイプの素材に採用されるべく、産業界への道を開いた。CNF で強化した材料の供給に向け、矢野氏は静岡加工のキサケミカル（大府市）と共同で新会社「ネイチャーギフト」を共同設立。中河（京都府）へキサ社の石橋隆治氏が社長に就いた。（原

料の特殊バルブを保有する製紙会社 CNF 複合材料を従来の「カー」間に導入された。「矢野氏」役目を担う。CNF の市場規模は2020年で推定で10億ユーロとされ、期待は大きい。だが矢野氏は「産業界への道のりはまだまだ長い。性能とコストの二つの壁をさらに越える必要がある」と説明し、家電やドローンなどに CNF 強化材料が使われるのが約5年後、目標とする自動車用のタイヤ採用には約10年を要すると見守る。

矢野氏は石橋社長は CNF 活用に前向きな企業と知り、技術や製品開発を推進させるプランを掲げ、矢野氏は「会社の設立は CNF を社会実装する最初の一歩に過ぎない。今後仲間を増やし、大河へと育てたい」と話す。（榎木拓洋）

「夢の素材」車・家電向けに

ニュースリリース

ヤマハ発動機とCNF強化樹脂の用途開発に関する連携を開始
～水上オートバイのエンジン部品に搭載するCNF強化ポリプロピレン製部品を共同開発～

ニュースリリース
2022年11月16日

2022年11月16日

日本製紙株式会社

日本製紙株式会社（本社：東京都千代田区、社長：野沢 徹、以下「当社」）は、セルロースナノファイバー強化樹脂「Cellenpia Plus®（セレンピアプラス）」の用途開発に関し、ヤマハ発動機株式会社（本社：静岡県豊田町、社長：日高 祥博、以下「ヤマハ発動機」）と連携を開始します。具体的には、ヤマハ発動機的水上オートバイの2024年モデルのエンジン部品にセレンピアプラス ポリプロピレンを使用した部品の搭載を目指して共同開発を行います。搭載が実現すれば、セレンピアプラスの、ビジネスベースでの初の採用事例となります。
(注1)



セレンピアプラス ポリプロピレンのペレット

CNF強化樹脂は、ポリプロピレンやナイロン6などの樹脂中へ、木質資源を活用したバイオマス素材であるCNFを均一分散することにより製造される高強度な新素材です。現在樹脂を利用している部材の軽量化が図れることに加えて、マテリアルリサイクル性に優れるため、プラスチック使用量の削減とCO2を主とした温暖化ガス排出削減につながることから、自動車、建材、家電などの分野での利用が期待されています。

当社は、現在、国立研究開発法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の助成事業プロジェクト（注2）に参加し、CNF強化樹脂の開発に取り組んでいます。2021年9月に、この助成金を活用して富士工場に建設した、連携を中心とする実証拡張設備は、年間50トン以上のCNF強化樹脂マスターバッチ（注3）を製造することができま

す。また、CNF強化樹脂の設計、開発、製造について、当社は既にISO9001の認証を取得しており、マスターバッチの品質マネジメントを徹底しています。今後は安定して大量生産する製造技術の確立、品質向上、さらなるコストダウンを目指し、モビリティ部品を始めとする幅広い産業への用途開発を加速させていきます。

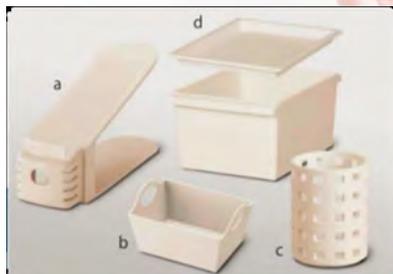
43

2023.2.1-3 nano tech 2023<NCJブース>東京ビックサイト



44

■CNFを用いた家庭用品分野の 新規プラスチック製品の開発・製品化



同社コンセプト品

<連携体>

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

■平成27年度補正中小企業庁ものづくり・商業・サービス新展開支援補助金採択

■2020.11 東京「エコプロ 2020」出展 ■2020.12 東京「nano tech 2021」出展

■2020.2 ドイツ・フランクフルト「アンビエンテ」展に出展

■平成30年度経済産業省戦略的基盤技術高度化支援事業(サポイン事業)

CNF新商品の特徴

- ・軽量で寸法安定性がよい
- ・ベース原料(ポリプロピレン)の3倍の剛性
- ・独特の質感、温かな手触り感
- ・エコ材料, CO₂削減

<支援内容>

- ・ CNF原料メーカーとのマッチング
- ・ 樹脂ナノ複合化への技術指導
- ・ 連携体組成支援
- ・ 補助金獲得に向けた申請支援
- ・ 展示会, セミナーの機会提供

45

●同社製品化例



46

100%CNF材

100%【セルローズ+CNF】材

49

■ ルーフパネル

⇒王子HD
シングルCNF
100%透明シート



50

■100%—CNF成形部材の開発・製品化

独自の積層・成形技術により、100%CNF成形体の開発に成功



CNF100%からなる板材(左)と加工品となるSDGsバッチ(右)

<連携体>

- ・ CNF原料メーカー:水系CNF複数原料メーカー
- ・ 部材メーカー:利昌工業(株)
- ・ 研究開発支援:(地独)京都市産業技術研究所
- ・ ユーザー企業:工具メーカー,自動車メーカー ほか

<支援内容>

- ・ 大学を含めた技術支援
- ・ CNF原料メーカーとのマッチング
- ・ 100%CNF材活用企業の紹介とマッチング
- ・ 連携体組成支援
- ・ プロジェクト参画支援
- ・ 展示会,セミナーの機会提供

■平成28-31年度環境省NCVプロジェクト(Nano Cellulose Vehicle Project)に参画

■100%CNFのSDGsバッチを製作。G20 2019エネルギー・環境関係閣僚会合で各国首脳に配布

■令和2年度NEDO「量産効果が期待されるCNF利用技術の開発」助成事業実施中

■軽量・高剛性の構造部材、断熱材、防音材への展開

51

2022/11/8
(株)昭和丸筒

試作品



52

■大王製紙 100%[セルロース+CNF]

セルロースナノファイバー実装電気自動車、米国レース参戦 ～モータースポーツチームSAMURAI SPEEDとのパートナーシップ～

大王製紙株式会社（住所：東京都千代田区）は、セルロースナノファイバー（以下CNF）の事業化に向け、米国コロラド州のレース、第100回ライクスピークインターナショナルヒルクラ임（2022年6月20日（月）～26日（日））に参戦するモータースポーツチームSAMURAI SPEED（住所：東京都港区）と今年もパートナーシップを結び、レースカー部材でのCNF実装検証を行います。



2022年度前半同イメージCG画像

©SAMURAI SPEED

■本取組の狙い

2021年度は環境にやさしい電気自動車、日産リーフe+をベースとしてCNF複合樹脂*1をドアミラーに、CNF成形体*2をルーフパネル、ドア全てに活用しました。2022年度は前年度のパーツに加え、CNF連続成形体をフロントボディ、リアボディに採用しました。なおCNF連続成形体は愛媛大学、川之江造紙株式会社との共同開発によって、従来のパルプ式で生産していたCNF成形体を連続式で製造した素材です。CNFの使用範囲を広げることで、軽量化・燃費向上によるCO2削減につながり、CNF部材の一般車種への実装化、SDGsへの取組の狙いを進めます。

■CNF部材使用実績推移

2022年

2021年の車両にフロントボディカウル、リアボディカウルに連続成形体を初採用することで、CNF使用範囲を拡大。

2021年

日産リーフe+をベースに、ルーフパネル、ドア全てにCNF成形体、ドアミラーにCNF複合樹脂を活用。PPHICに参戦するもシステム関係の不具合により本戦走行できず、代替レースとして北海道釧路市のマイナス20℃の極寒下でのレースに出場。

2020年

GMトミーカライZZをベースにボンネット、ドア、リア、サイド、インストルメンタルパネルにCNF成形体、ドアミラーにCNF複合樹脂を活用。

2019年

日産リーフをベースにボンネット、リアドア、リアスポイラーにCNF成形体を活用。

2018年

SAMURAI SPEEDとのパートナーシップを契約し、日産リーフのエアロパーツにCNF成形体を活用。

*1 2019～2021年のレース参戦
編成が以下画像のクルマの製造
より成った見えます。



タケ・サイトの生コン圧送用先行剤、JISへ前進

2018/10/4 22:00 | 日本経済新聞 電子版

2018/10/04
 タケ・サイト(株)
 (静岡県)
 日本経済新聞
 電子版

化学製品のタケ・サイト(静岡県)が開発した生コンクリート圧送用先行剤が経済産業省の標準化案件に採択された。建設現場で生コンを配管内に円滑に流し込むために使う圧送用先行剤は植物由来の新素材「セルロースナノファイバー(CNF)」を使用。日本工業規格(JIS)に制定されれば、受注拡大に弾みがつきそう。

採択されたのは経産省の新市場創造型標準化制度。同制度は中小企業が持つ優れた技術や製品の標準化を迅速に進めるもので、「スムーズに進めば2年程度でJIS規格になる」(国際標準課)という。



生コンが配管内で詰まるのを防げる

タケ・サイトの製品は生コンを流し込む配管内にCNF配合の材料で膜を形成し、潤滑性を高めるもの。かき混ぜると粘度が変化するCNFの特性を生かし、配管内の詰まりを防げる。使用量は従来のモルタルに比べ約100分の1に抑えられる。

※1m³(1,000kg)⇒ 20kg

武田雅成社長は「革新的な技術に加え、大成建設など大手ゼネコンへの納入実績も評価された」と分析。現時点で同様の製品にJIS規格はないため、「標準規格になれば、公共事業などで大幅な受注拡大が期待できる」としている。

55

2018/10/31
 中日新聞

砥石 植物使い高機能化

寿命伸び 仕上がり滑らか

植物繊維を原料とする軽くて丈夫な新素材「セルロースナノファイバー」(CNF)を使った新たな工業用砥石を、県の研究機関の産業技術センター(刈谷市)と、研削砥石製造の高蔵工業(春日井市)が開発した。従来の砥石に比べ耐久寿命が長く、削った仕上がりも滑らかになるため、環境やコストへの高機能化が特徴。二〇一九年度の発売を目指す。

開発した砥石は、微細な石の粒や接着剤など従来の砥石を作る材料に加えてCNFを混ぜ込み、プレス成形、焼き上げといった工程を経て製造する。CNFが砥石に柔軟性を持たせるため、削り上げる際に徐々に削れやすくなり、砥石の脱落を最小限に抑えることができる。耐久寿命は同社の市販品の1.5倍に向上した。削り上げた物の表面も鏡のように滑らかになり、これまで削り損じや仕上がり不良の二つの砥石を交換していた作業工程が、一つの砥石で済むようになる。

使用するCNFは、製紙会社が使っている紙の原料を加工して活用。天然の材料を使っていい

また、機械負荷が小さく、かつ金属よりも強度が高いことから、近年は自動車部品や電子機器などにさまざまな製品への活用

県と高蔵工業開発

が検討されている。センターと同社は一四年度から共同研究を進めていた。

新たな砥石は、同タイプの従来品と比べ価格を100%以下に抑える目標で、工業製品の製造や建設現場での材料加工など多方面での活用が期待される。十一月十七日にポーターメッセ(なごや)や(名古屋中港区)で開催される「異業種交流展示会」で完成品を展示する。

セルロースナノファイバーを使った新たな砥石。下の金属は左が従来品、右が新製品で表面を削っており、新製品の方が滑らかな仕上がりになっている。県庁で

削り砥石 開発砥石

56

夢の極細素材 県内初実用

木材を原料にした植物由来の繊維粉「セルロースナノファイバー（CNF）」を使った製品が県内で使われる。CNFは軽くて丈夫、環境にも優しい特徴があり「夢の素材」といわれる。興産技術センター（高知郡いの町）がCNF製造装置を4年前に導入し、田中石灰工業（高知市五台山）が初の実用例として試験製品を開発した。

セルロースナノファイバー

CNFは繊維維の成分セルロースをナノ（10億分の1）メートルまでほぐしてできる。鉄の5分の1程度の軽さなのに5倍以上の強度があり、水や油など粘着が増し、力を加えると粘度が変わる性質がある。植物由来で環境負荷も低く、工業的に製造できる。このため、大手製紙会社などでが量産化を期している。

企業と県 ひび割れしにくい漆喰



第1号になった。同社と県にCNFを混ぜた漆喰にひび割れしにくく、弾力と粘りが増し、雨どきなどの繊維、たけのこ効果がある。と天竺判を叩き出す。同社はDiy白壁長はCNFにまでも耐えている。

CNFは、軽量化が求められる車や掃除機などのホドラーや部品のほか、ボールペン用インクの増粘材やおむつの清潔などに使われている。愛媛県では高知の産物、使った研究が進み、静岡県ではひび割れの皮に混ぜることもわかった食感が「CNFを混ぜた漆喰」は、従来の漆喰よりもひび割れしにくく、弾力が増す。CNF製造のハードルは意外に低く、既存の食品ペーパースト製造装置の一部を交換すれば、作ることもできる。鈴木康長は「関心のある企業はぜひ相談してほしい。一緒に新製品を作りましょう」と呼び掛けている。



ヨウロトのようCNF。繊維の細かさに、より良い色や質感が実現する。

2023.2.1-3 nano tech 2023 < NCJブース > : 東京ビックサイト



これまでにない新しい打感を実現した



CNFシートが卓球ラケットに採用
王子HD
王子ホールディングス（HD）は、セルロースナノファイバー（CNF）シートが卓球ラケット素材に採用されたと発表した。透明連続シート

製造技術を開発後に2017年からサンプルワークを開始しており、今回が初の採用事例となる。強度と透明性を両立するなどの特性を生かした用途展開を模索し、多様な産業分野での採用獲得を目指す。

ダーカー（東京都新宿区、岡田和彦社長）のラケットに採用された。卓球ラケットは通常、木材と炭素繊維クロスなどの積層した合板で作成する。通常は反発力を上げる場合は弾力が低下するなどの課題があるが、王子HDは両者を共存させるCNFシートの特長を最大限に活用し、従来にはない新しい打感（球を打った感覚）を実現した。

同シートは熱寸法安定性と柔軟性を併せ持つため、今後はガラスやプラスチックフィルム代替としての活用を見込んでいる。

CNF乾燥体がワックス材料に採用
大王製紙
大王製紙はこのほど、自社のセルロースナノファイバー乾燥体「ELEX（エレックス）」がスキー・スノーボード用ワックスの材料として採用されたと発表した。CNFの配合によって滑走性や耐久性が向上したと評価された。

チームレスキュー（兵庫県三木市）が10月発売したパウダー状ワックス「レスキューゼロ パーション1・3（写真）」に採用された。CNFが持つ親水性などが寄与して摩擦抵抗を低減する。ワックス製品に求められる機能を充足させられると評価されたほか、チームレスキューが掲げる「石



油系パラフィン・フッ素系原料不使用」などの開発趣旨に合致する原料として適合的だと判断された。

エレックスはCNFスラリーなどと同様、三島工場（愛媛県四国中央市）に設置されたパイロットプラントで生産されている。大王製紙は同プラントを活用し、CNF製造技術・用途開発を加速させていく。

■2018/8/28 CNF を活用した新たな作風の京焼・清水焼
 ⇒ 鑄込み成型時の脱型時の歩留まりが約50%から100%に向上
 ⇒ 独特のマットなテクスチャー



左:従来清水焼 右:試作新規清水焼

※マットな艶消し感

※透光性

■2019年7月販売開始

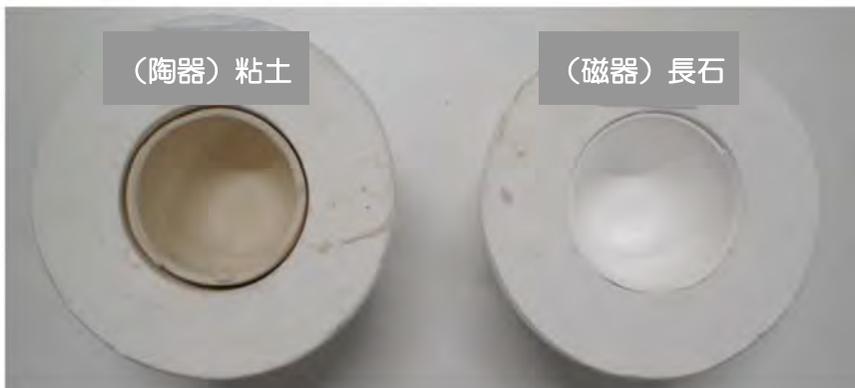
⇒2022年コロナ状況下、海外・ネット販売・ふるさと納税返礼品として好調

01

長石の鑄込成形

一般的な石膏型による鑄込成形

●CNFの乾燥高収縮性



★鑄込成形のポイント

- ・乾燥収縮による脱型性・離型性が重要
- ・粘土を含む陶磁器原料は収縮率5~7%と大きいので容易に脱型できる：高生産性

...しかし、高純度な先進セラミックス原料は、そのままでは収縮率が小さく、脱型性に難がある

13

02

2023.2.1-3 nano tech 2023 < NCJブース > : 東京ビックサイト



65

■非水系媒体中におけるCNF分散材の開発・製品化

非水系では全国初 ⇒ **建築材料等で量産開始!**
 水を用いずに可塑剤や希釈剤などのオイルの中で、
 パルプを直接解繊した『セルロースナノファイバー分散材』

●(株)服部商店 “セナフ®”



<連携体>

- ・ CNF原料メーカー
- ・ 研究開発支援:
京都市産業技術研究所
- ・ ユーザー企業: 塗料, スポーツ,
自動車部材メーカー ほか

<支援内容>

- ・ CNF活用企業とのマッチング
- ・ 補助金獲得に向けた申請支援
- ・ 商標登録のアドバイス
- ・ 展示会, セミナーの機会提供
- ・ 展示会への出展支援
- ・ CNFパンフレット更新版作成支援

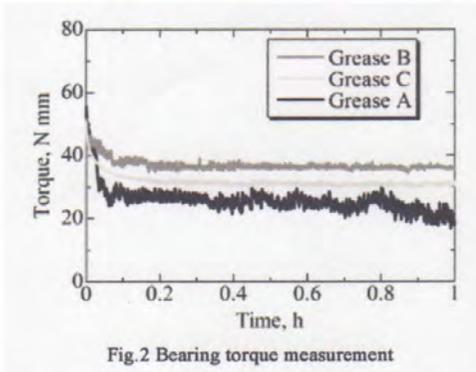
- 平成26年度補正ものづくり・商業・サービス新展開支援補助金採択
- 塗料、スポーツ、産業部材メーカーなどへのサンプル提供 100社以上
- 成果の学会発表:NTN(株)ベアリングへの応用 2017トライポロジー会議(高松)
- 平成30年度地域未来牽引企業に認定

66

●ベアリング用グリースの増ちょう材としてCNFを使用。
既存品と比較して少量で低トルクを実現。

Table 1 Characteristics of test grease

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



サンプル提供 : NTN株式会社様

提供:(株)服部商店

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

<CNF応用展開の例えば、3つの方向性>

- **増粘性、チクソトロピー性**を活かした応用展開。
⇒水性ゲルインクボールペン、化粧品、熱可塑性樹脂複合材料等
- CNFの**伸切鎖結晶構造に起因する高弾性率・高強度**の特長を活かしたものづくり。
⇒樹脂複合材料、100%CNF成形体等
- **1グルコースユニットに3個存在する -OHに着目して化学修飾技術により新たな機能を発現する。**
⇒高脱臭性大人用紙おむつ、京都プロセスにおける疎水化パルプ変性等。

NCP 事業の概要

京都大学 生存圏研究所

矢野 浩之氏

環境省ナノセルロースプロモーション(NCP)事業の紹介

① NCP事業の概要



京都大学生存圏研究所 矢野浩之、臼杵有光

京大生存研における構造用ナノセルロース材料開発

2005-

研究開発: 経産省・NEDO

H17-18 経産省地域コンソーシアム

京大生存研、京都市産技研、木村化工機、阿波製紙、三菱化学、スターライト工業、松下電工、トヨタ車体

CNF補強効果の確認。一貫プロセスの検討

H19-21 NEDO 大学発事業創出

京大生存研、京都市産技研、産総研広島、日本製紙、王子製紙、三菱化学、住友ゴム、DIC、星光PMC

CNF化学変性の開発、添加剤、樹脂の検討

H22-H24 NEDO GSC

京大生存研、京都市産技研、王子製紙、三菱化学、DIC、星光PMC+アドバイザー7社

自動車用途CNF化学変性、添加剤の開発。

H25- R1 リグノCNF NEDO 非可食性植物資源

京大生存研、王子ホールディングス、日本製紙、星光PMC、京都市産技研+アドバイザー20機関

国際競争力のある製造プロセス開発

実証ステージに

2016-

環境省事業

H28-R1 環境省:NCVプロジェクト:22機関

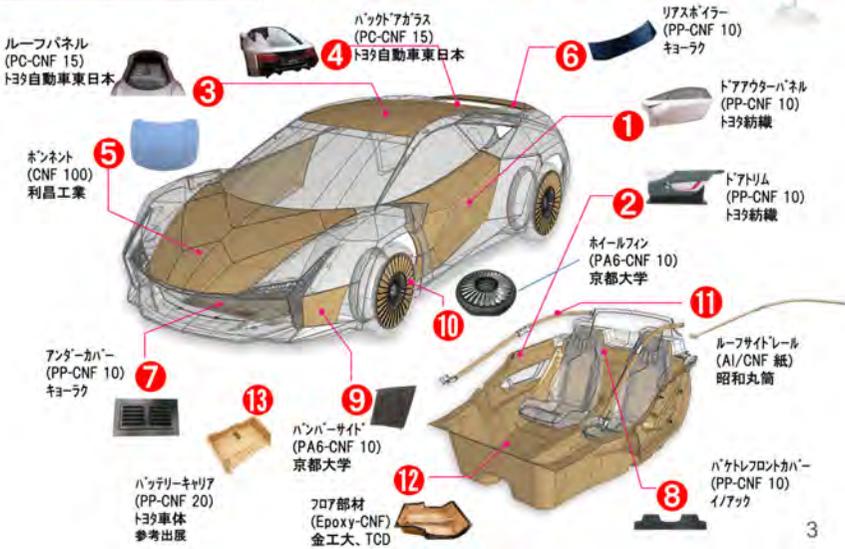


R1-R2 環境省:脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業

2

東京モーターショーに
出展したコンセプトカー

木からつくったミライのクルマ
植物由来の次世代素材CNF活用で、軽量化にチャレンジ!



地域オープンイノベーション拠点選抜制度

第1回選抜

国際展開型

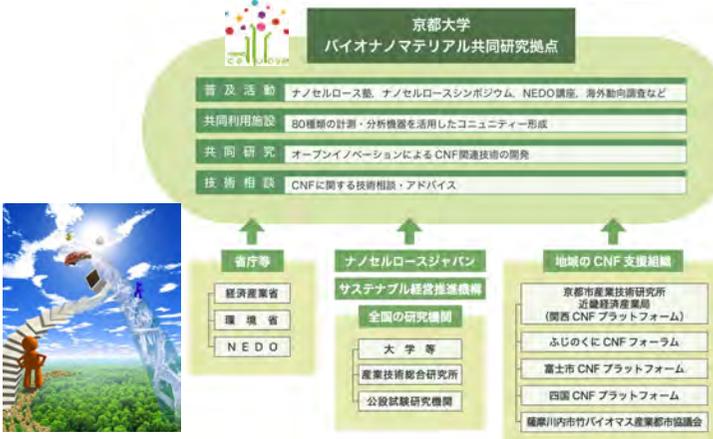


京都大学
バイオナノマテリアル共同研究拠点

2020年-

URL: <https://www.rish.kyoto-u.ac.jp/bionanomat/>

拠点の概要



▶ 温室効果ガス2050ゼロエミッションの達成に向けて、カーボンニュートラルな植物資源のマテリアル利用に関心が集まっています。セルロースナノファイバー (CNF) は植物繊維を解繊して得られる軽量/高強度のナノ繊維です。CNFで補強した樹脂材料は剛性、強度が上がるだけでなく、マテリアルリサイクルも出来ます。

▶ 本共同研究拠点は、豊富な関連装置・設備を活用してCNFおよびCNF材料の製造と提供、分析を行っています。並行して、コンサルティングやセミナー・シンポジウムを通じて、オープンイノベーションのスタイルでのバリューチェーンの構築に向けた企業マッチングを支援しています。今後は国際的競争力を強化し、バイオエコミー、サーキュラーエコミーの根幹を担う21世紀型の大型産業素材として、自国バイオマス資源を活用した新事業の創出とCO2削減に貢献します。

取組紹介

企業への
アプローチ

企業との
情報交換

- オンラインシンポジウムの開催、産業界と連携したナノセルロース塾、人材育成を目的としたNEDO講座等の活動を実施
- 民間の会員組織 (ナノセルロースジャパン) と連携し、川上の製紙会社から川下の自動車メーカーまでのネットワークを構築
- 企業の御用聞きをするスタイルでは企業内に入りきれないため、ナノセル塾や共同研究で接点を持った企業人を「企業コーディネーター」として任命し、定期的な情報交換を実施



環境省の各プロジェクトの内容

1. NCV(Nano Cellulose Vehicle)

実施期間:2016年10月~2020年3月

参画機関:22機関(アイシン精機、デンソー、トヨタ紡織、金沢工大、宇部興産など)
東京モーターショーで試作車の展示、LCCO2の評価。

2. バイオポリエチレン(PE)-CNFのクルマでの社会実装

実施期間:2019年5月~2021年3月

参画機関:デンソー、トヨタ紡織、豊田通商、京大、東大、産技研の6機関
バイオPE-CNF複合材料を自動車用途に展開。

3. NCM(Nano Cellulose Matching)

実施期間:2020年5月~2021年3月

参画機関:京大、産技研、SuMPOの3機関

CNF複合材料を京大で試作、調達して実用化を考えている会社に提供、評価
クルマだけではなく事務用品、家庭用品など裾野を拡大。LCCO2の評価。

支援先企業:21社

4. NCP(Nano Cellulose Promotion)

実施期間:2021年6月~単年度

参画機関:京大、産技研、SuMPOの3機関

CNF複合材料の3年以内程度の実用化を視野にサポート(補助事業への応募を支援)。

5. ERCA(Environmental Restoration and Conservation Agency(環境再生保全機構))

の環境研究総合推進費

実施期間:2021年4月~3年間

参画機関:京大、産技研、SuMPO

バイオプラスチックをCNFで補強して社会実装を促進。

5

R4/NCP事業

事業実施機関:京都大学, サステナブル経営推進機構,
京都市産業技術研究所

これまでの環境省委託事業の成果を活用しながら,
CNF活用製品等の社会実装の拡大に向けた取組を促進(promote)し, 脱炭素社会, 循環経済への移行を着実に進めていくことが必要



事業実施機関は, CNF材料の選択, マッチングから,
CNF材料の取扱技術, CNF活用製品等において特有
となる量産加工技術まで, 分野別にデザインされた課題
解決支援を実施

6

環境省・NCP事業 サンプル提供 支援の流れ

1 支援先候補企業及び製品等の選定



- ・これまでの環境省事業等の実績を踏まえ、CNF活用に有望・意欲的な企業
- ・情報交換会等において出会ったCNF活用に有望・意欲的な企業

2 支援対象企業の決定及びCNF材料の提供



- ・母材（P P、P E、P A 6 など）と、CNF、添加剤等の組合せ、配合量の設定について、これまで取り組んできた蓄積データから最適と考えられるものを絞り込み

3 支援対象企業への技術指導・技術支援



- ・CNF活用製品等にに合わせて、成形時における加工条件、加工工程などを助言
- ・成形時の立会いなど、成形時に発生する不良現象を把握

4 支援対象企業からの成形結果に基づくフィードバック



- ・支援対象企業の成形結果をもとに、力学的特性、耐熱性、機能性、実際に使用される環境の性能評価
- 提供するCNF材料の配合調整を繰り返して課題解決に向けたアドバイス

5 支援対象企業への技術的課題以外の市場化課題の解決に資する支援等

- ・環境省施策等の 情報提供等を通じた市場化課題の解決に資する支援
- ・支援対象企業が試作する際、LCCO2の観点から適宜助言、サポート

7

環境省・NCP事業 LCAの観点で環境性能情報を整理・算定

サステナブル経営推進機構（SuMPO）

- ・市場化の見込みの高いCNF活用製品等を選定し、再生材の使用や、リサイクル効果などの資源循環に係る項目を考慮してCO2排出削減効果の評価
- ・評価に当たっては、支援対象事業者から製造プロセスフロー、構成材料、各重量などの基礎データ(計画値を含む)の情報を収集

事業実施代表者	●●オートモーティブ株式会社									
CNF製品等名称	CNF使用自動車部品									
CNFの導入目的	軽量化による温暖化ガス排出量の削減									
対象CNF製品等のライフサイクル	CNF原材料調達→部品製造→部品輸送およびロスの廃棄→使用 (走行・維持管理)→廃棄									
比較製品等のライフサイクル	鉄原材料調達→部品製造→部品輸送およびロスの廃棄→使用 (走行・維持管理)→廃棄									
備考	●●●									
単位当たりのGHG削減量	●●	【単位：kg-CO ₂ e/個】								
販売量 <普及量> 【単位：台】 ※国内市場										
2025年	2026年	2027年	2028年	2029年	2030年	2031年	2032年	2033年	2034年	2035年
10,000	15,000	20,000	25,000	30,000	35,000	40,000	45,000	50,000	55,000	60,000

削減効果の算出イメージ



CO2削減効果ポテンシャル量のイメージ

環境省・NCP事業 令和4年度普及・啓発活動

イベント名	開催時期	場所	NCV
京都大学125周年イベント	6/18	京都・岡崎公園	
人とくるまのテクノロジー展2022 名古屋会場	6/29-7/1	ポートメッセなごや	○
ものづくりフェア2022 (展示会及びセミナー実施)	10/5-7	マリンメッセ福岡	○
徳島ビジネスチャレンジメッセ	10/13-15	アスティとくしま	○
バイオナノマテリアルシンポジウム	10/27	京都大学	
ふじのくにCNF総合展示会	11/8	ふじさんめっせ	○
産業振興フェアいわた	11/11-12	アミューズ豊田	
エコプロ2022	2/7-9	東京ビッグサイト	○
富士市ものづくり力交流フェア2023	2/10-11	ふじさんめっせ	
ナノセルロースシンポジウム	2/28	京都大学	

* 事業実施機関が参加したその他広報業務を含む。

9

CNF戦略: 更なる脱炭素化 バイオ化+高強度化・軽量化+リサイクル

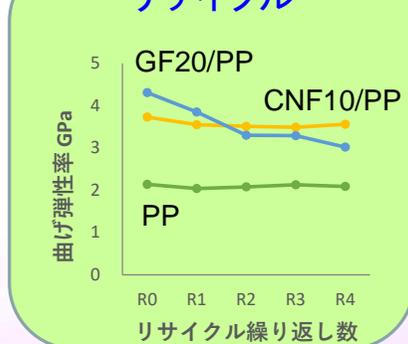
光合成



軽量・断熱



リサイクル



R1-R2年度 脱炭素社会を支えるプラスチック等資源循環システム構築実証事業(環境省)

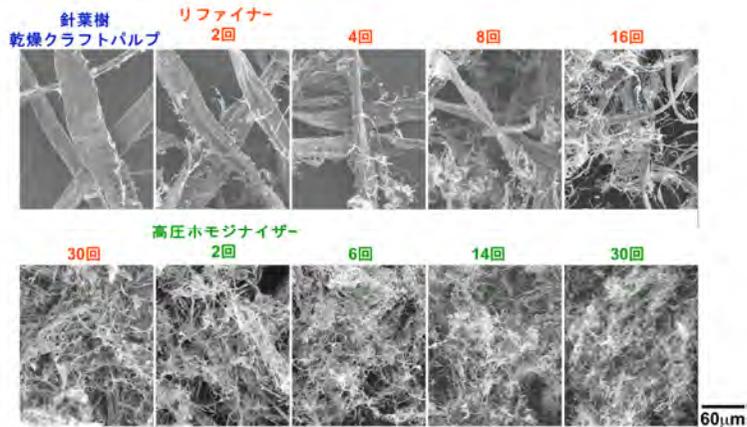
燃やさなければ

使えば使うほど大気中のCO₂が減る材料

10

目標: 社会実装可能なコスト & パフォーマンスの達成

高性能バイオマス材料は、CNFの形態とパフォーマンスを軸とするが、CNFにはパルプ（幅30 μm ）が少し解繊した程度のマイクロファイブリル化セルロース（MFC）からシングルCNF（4-10nm）までの3千~1万倍近いサイズ変化の中に、様々な形態がある。コスト、パフォーマンスに基づき、いくつかのシナリオを作り、個々に技術を整理し、日本の産業的優位性、技術力が生きて海外に勝てるシナリオ、技術を選択し、集中する。



Ref. Nakagaito, A.N.; Yano, H. Appl. Phys. A 2004

13



Jイノベ
J-Innovation HUB



ご清聴ありがとうございました。

14

CNF-PP 複合材の社会実装へ向けた
事例紹介

豊田合成(株) 内田 均氏

CNF-PP複合材の 社会実装へ向けた事例紹介

～豊田合成におけるカーボンニュートラル達成に向けた活動～

2023年2月28日
豊田合成 株式会社
材料技術部 材料開発室
GL 内田 均

1

1. 豊田合成の紹介

Confidential



■ 会社概要

社名	豊田合成株式会社
証券コード	7282 (東証一部)
設立	1949年6月15日
本社所在地	愛知県清須市春日長畑1番地
資本金	280億円
売上収益	連結：7,214億円 (2021年3月期)
社員数	連結：38,823名 (2021年3月末)



本社

社名の由来



TOYODAの継承

日本の発明王である豊田(とよだ)佐吉翁ゆかりの地に当社が設立された歴史と、トヨタ自動車の創始者である豊田喜一郎氏の志を受け継ぎ、国際的にも著名なブランド力、トヨタグループにおける非金屬部門の中核としての実績から「豊田(とよだ)」の名称を冠しています。

+



複数のものから新しいものを生み出します

当社は、フレキシブルな「合成ゴム」、色々な形を造りやすい「合成樹脂」をベースとしたその他の材料との組合せにより、機能および品質が高い自動車部品を製造しています。使用している主要材料と「新しいものを生み出す」ことを理念として社名に「合成」を用いています。



北島技術センター

2

1-2. 豊田合成の紹介

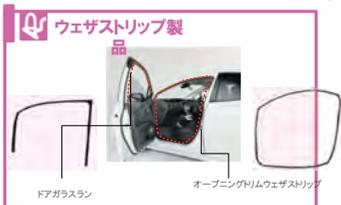
Confidential



■ 事業概要

<自動車事業>

<ライフソリューション事業>



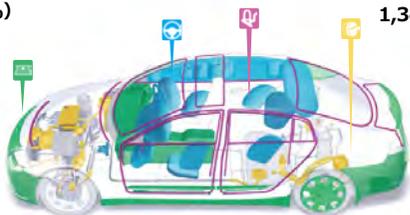
848億円 (11.8%)



1,344億円 (18.6%)



(2021年3月期)



2,681億円 (37.2%)



2,340億円 (32.4%)

3

2-2.カーボンニュートラルの取組 スコープ別の状況

Confidential



ゴム・樹脂の高分子加工メーカーとして、LCA全体においてさまざまな技術をサプライチェーンの力を集結してCO2排出量ゼロを目指す。

■ 当社のスコープ別状況



2021年度実績
(グローバル)
約220万トン

TCFD分類
 スコープ1：工場で使用する燃料(重油、ガス等)で発生するCO2
 スコープ2：工場で使用する電気で発生するCO2
 スコープ3：スコープ1、2以外のCO2

豊田合成はスコープ3が約70%を占める
⇒製品や原材料での削減を目指す

4

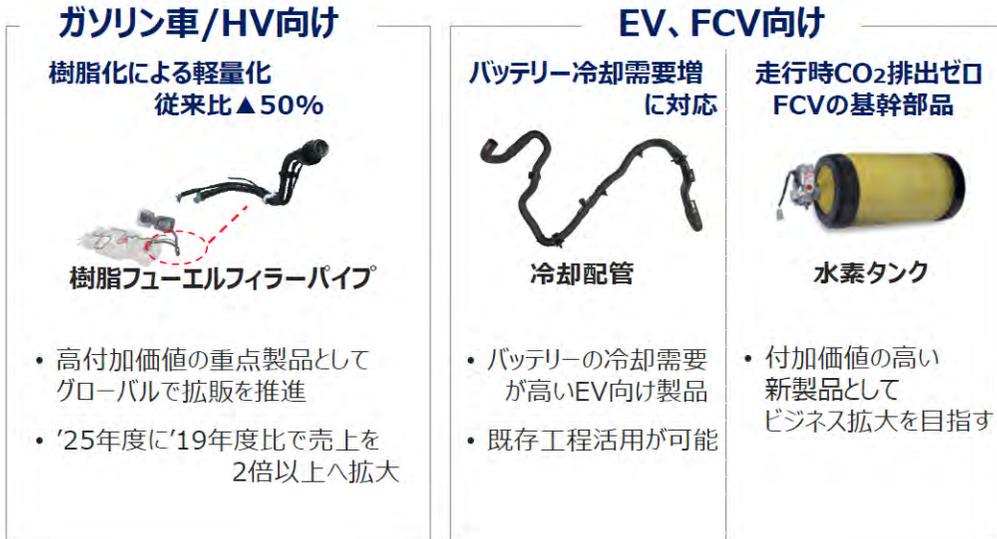
2-3. スコープ3の実施例

Confidential



■スコープ3 製品・技術開発

カーボンニュートラルが追い風になるビジネスを強化



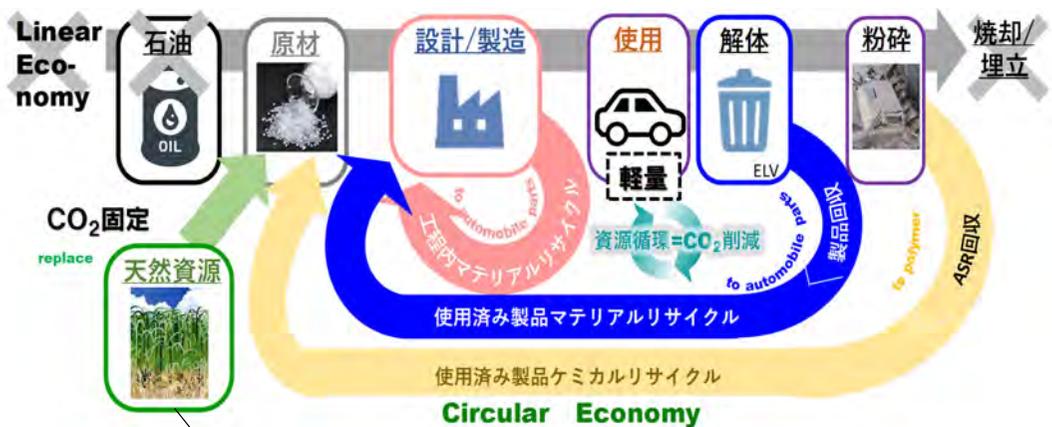
5

3. PP-CNF複合材料の事例紹介

Confidential



スコープ3の排出量低減を目指して、原材料について取り組む
⇒石油由来材料の削減につながる非石油原材料の活用



非石油原材料の活用
セルロースナノファイバー材料

図 リニアエコノミーからCEへの変換に伴うサプライチェーンの変化

6

3-2.セルロースナノファイバーの取組み

Confidential



バイオマス素材の活用を目的に**木質素材に注目**

TGの樹脂コンパウンド技術と組合せにより、樹脂充填剤として車両適用へ展開

■ 樹木からセルロース分子鎖までの階層構造



木質中に
40-50%含有

環境省HP
<https://www.env.go.jp/content/900441262.pdf>

■ 樹脂充填剤の比較

CNFの比重が小さいことと、リサイクル性に優れる点に注目

種類	CNF	炭素繊維 (PAN系)	ガラス繊維	タルク
密度 (g/cm ³)	1.5	1.62	2.6	2.6~2.8
弾性率 (GPa)	140	230	74	-
強度 (GPa)	3 (推定値)	3.5	5	-
リサイクル	○	×	× (不燃)	○
表面平滑性	△~○	×	×	○
温室効果ガス排出原単位	△~○	△	○	○

7

3-3. 材料開発①

Confidential



従来: CNFのPPへ配合により剛性は上がるものの、**耐衝撃性が低下する**。

そのため車両部品の**衝撃性能に不足し**、適用が拡大ができない

豊田合成の狙い ⇒ 耐衝撃性の克服によるPP製自動車部品への適用

■ CNF PPコンパウンドの課題

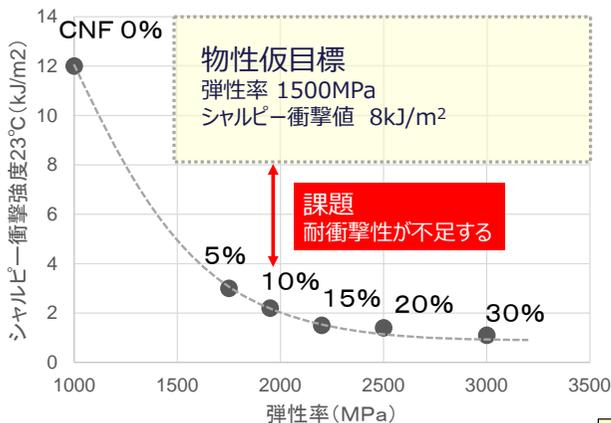
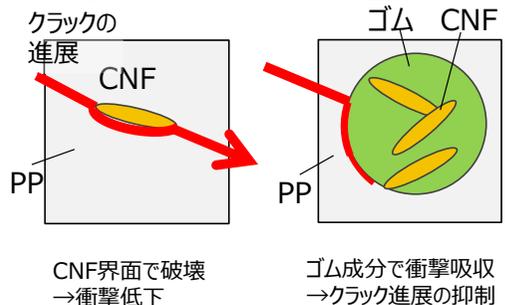


図 ブロックPPへのCNFの配合結果

■ ねらい

衝撃吸収のコントロール



■ 方策

- ・相溶化剤によるCNFとの界面強化
- ・混練によるゴムへの選択的な配置

8

3-3. 材料開発②

Confidential



ゴムへ選択的に配置するモルフォロジー制御とそれを具現化する相溶化剤による界面強化により剛性と耐衝撃性を両立

■結果

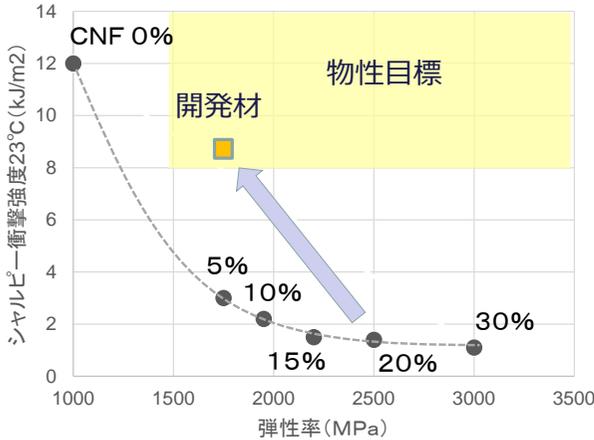
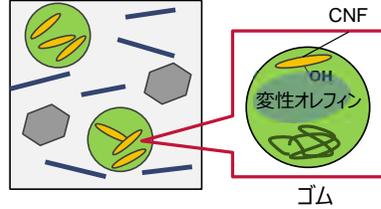


図 ブロックPPへのCNFの配合結果

5μm

①界面強化

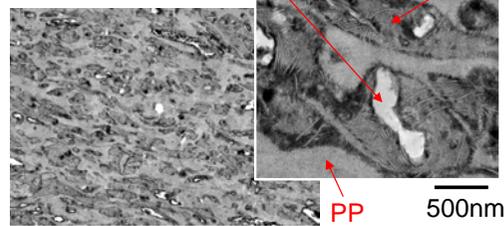
変性オレフィンによるCNFとの密着強化



②モルフォロジー制御

混練による配置制御

ゴムの相溶化効果の確認 (TEM観察)



※京都大学 NCP事業にてご協力いただきました

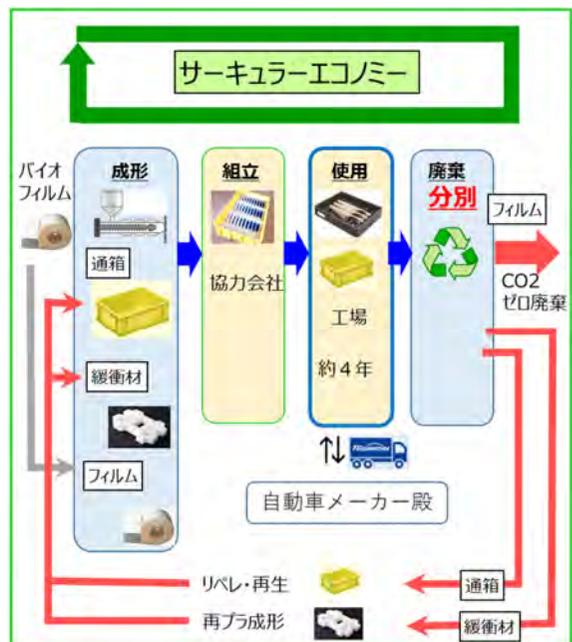
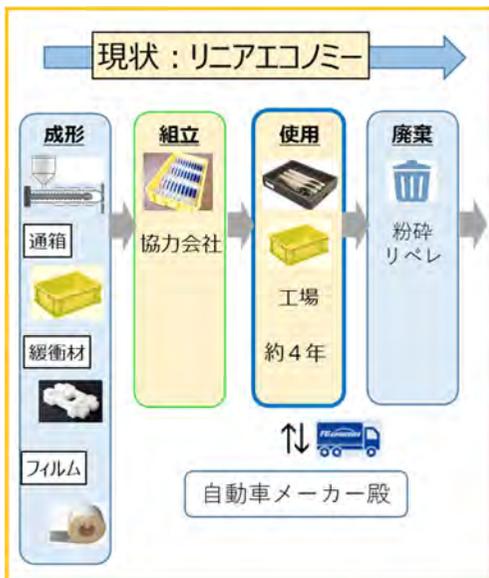
9

3-4. 工程内 通い箱への適用事例

Confidential



リアエコミーからサーキュラーエコミー (CE) への切り替えを社内でサイクルが可能な物流用途からスタート



10

3-4. 工程内 通い箱への適用事例③

Confidential



■プレスリリース (2022.4.13)



News Release

2022年4月13日

～バイオ素材を活用し、製品ライフサイクルでCO₂を削減～

車の内外装部品向けの「CNF強化プラスチック」を開発

豊田合成株式会社(本社:愛知県清須市、社長:小山享)は、自動車部品のライフサイクル(原材料調達、生産～リサイクル・廃棄)でのCO₂削減に向け、植物を原料とした「セルロースナノファイバー」(CNF)を配合したCNF強化プラスチックを開発^{※1}しました。

CNFの特長は、繊維の5分の1の軽さで5倍の強度を持つことです。プラスチックやゴムに配合して補強材として用いると、製品の薄型化・発泡成形が容易となるため「軽量化」につながり、自動車においては走行時のCO₂削減に寄与します。また、廃棄時に材料を再利用する際、加熱して溶かしても強度が低下しないため、自動車部品へのリサイクルが可能^{※2}です。さらに、焼却しても原料の植物が育った際に吸収した分のCO₂しか発生せず、「CO₂経量がゼロに近い素材」です。脱炭素・循環型経済を目指す上で有効なCNFの特長を生かすべく、当社は製品の環境性能を高められる材料開発を進めています。

このたび開発したCNF強化プラスチックは、車の内装や外装に使われる汎用樹脂(ポリプロピレン)にCNFを20%配合させています。実用化に向けては、CNF配合時の耐衝撃性の低下が課題でしたが、材料の配合設計や混練技術などを用いて、自動車部品に活用できる水準に高めました。今後、CNF素材メーカーなどと連携し、コスト低減などを進めています。

＜開発したCNF20%配合の強化プラスチック＞



◆顧客提案スタート



■プレスリリース (2022.9.20)

～製品運搬コンテナに活用～

自動車部品向け「CNF強化プラスチック」を実用化

豊田合成株式会社(本社:愛知県清須市、社長:小山享)は、車の内外装部品向けに開発した「CNF^{※1}強化プラスチック」を用いて軽量化した製品運搬コンテナを作製し、9月から当社工場内での活用を開始しました。自動車部品への採用を視野に、実地での活用実績を積んでいます。当社では、自動車部品のライフサイクル(原材料調達、生産～リサイクル・廃棄)におけるCO₂削減の一環として、強みである材料技術を用いた各種バイオ素材の活用を進めています。その中でも、CNFはプラスチックなどに配合して補強材として使用すると、製品の「軽量化」や「自動車部品へのリサイクル」を可能にし、脱炭素・循環型社会を目指す上で有効な素材です。これまで、車の内外装に使われる汎用樹脂(ポリプロピレン)にCNFを配合した際の耐衝撃性の低下が実用化にあたっての課題でしたが、当社は、材料の配合設計や混練技術により自動車部品に活用できる水準に高めました。

今回、工程内で使用済みのポリプロピレン製コンテナのリサイクル材にCNFを配合し、6%軽量化したコンテナを作製^{※2}しました。従来のコンテナに比べ、ライフサイクル全体で6%のCO₂削減^{※3}を見込んでいます。

◆社内 実装試験スタート

三井物産株式会社様のご協力(生産'22/9～)



11

4. 最後に (豊田合成のLCA全体での取組み)

Confidential



地球を救う25,000分の1の責任を自分の活動に結びつけCO₂排出量をゼロにする努力を怠らない

持続的に成長可能な社会の実現に向けて、自動車ライフサイクル全体での環境の取り組みを強化

Strengthening efforts over the entire automobile lifecycle to achieve sustainable growth

- ・ 2030年 Target 50&50 (CO₂排出量▲50% 再エネ導入率50%) ^{※2013年基準}
- ・ 2030 Targets 50 & 50 (50% reduction in CO₂ emissions, 50% renewable energy use)
- ・ 2050年カーボンニュートラル
- ・ 2050 Carbon neutrality



1/25,000の責任

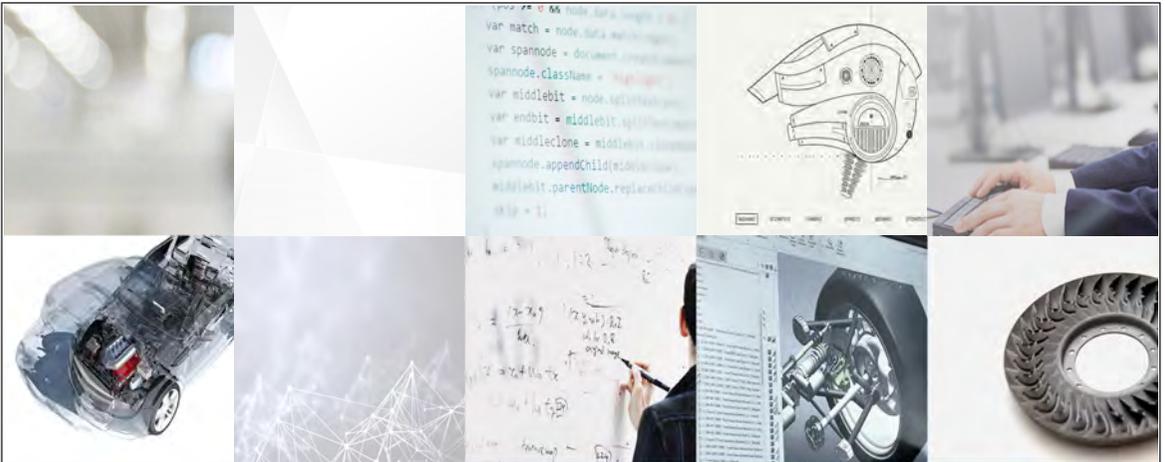
全世界では年間500億トンのCO₂が排出されており、TGグループではそのうちの約200万トン排出。脱炭素社会を実現するために、当社の責任である25,000分の1以上の削減に、TGグループ一丸となって取り組んでいます。

12

CNF 強化樹脂を用いた 3D プリンティング

SOLIZE (株)

後藤 文男氏



C N F 強化樹脂を用いた3Dプリンティング

2023/ 2/28

SOLIZE株式会社
AMプロダクション部 後藤 文男



Copyright 2023 by SOLIZE Corporation All Rights

CONFIDENTIAL

SOLIZE株式会社

Agenda

1. 背景
2. 開発ターゲット
3. アプローチ内容
4. 研究開発
5. 実験結果
6. 実験のまとめと考察
7. PR活動

1. 背景

お客様（特に自動車メーカー）より、3Dプリンターを用いたの量産化へのお話を頂く事が増えて来ていますが、現状では要望をクリアする材料が無く採用の壁をクリア出来ないと言う要望を頂く機会が増えて来ていました。この内容を京大生存圏研究所矢野教授に相談した結果、環境省NCP（ナノセルロースプロモーション）プロジェクトに参画し、既に射出成形工法で取組まれていたPP（ポリプロピレン）+CNF複合材料を3Dプリンター用材料としての研究開発、実用化を進めることになりました。

【お客様の要望事項】

S D G s、カーボンニュートラルの視点から**金型レスでのデジタル技術**を軸としたものづくりを模索

⇒ その中の一つが、3Dプリンター（金型不要、設計変更が容易、データを送り離れた場所での造形が可能）

課題は、下記4項

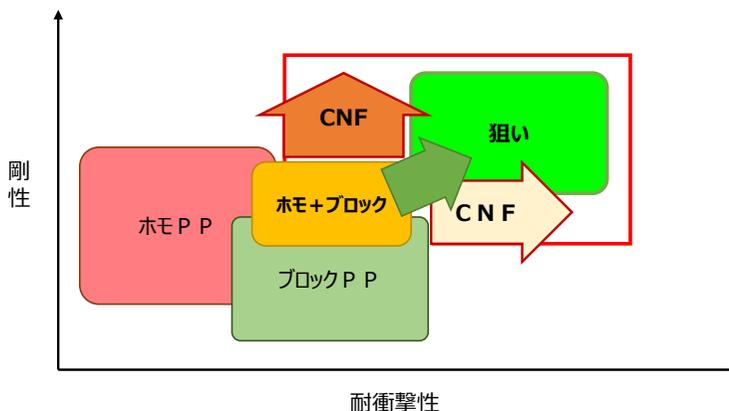
- ① 材料特性の向上（衝撃強度、剛性（曲げ強度、曲げ弾性率）など）
- ② 意匠性
- ③ 造形サイズ
- ④ 価格

2. 狙いとアプローチ

狙い： 衝撃強さ、曲げ強さ、曲げ弾性率 をバランスよく向上した3Dプリント用材料の開発。

アプローチ：

- 1) 汎用樹脂である 低コストで軽量のPP（ポリプロピレン）をベース樹脂として複合材料開発を進める。
- 2) 曲げ剛性は低いが、**耐衝撃性能が高い** **ブロックPP**（PPにゴム粒子を分散。バンパー等に使用されている）と
- 3) 衝撃性能は低いが、**曲げ強度、曲げ弾性率が高い** **ホモPP**の複合化を行い、**両樹脂の優位な特性を発現する。**
- 4) **CNF（セルロースナノファイバー）**の複合により 更に**曲げ剛性、曲げ弾性率**を向上する。



3. アプローチ内容

3.1 3Dプリンター方式の一種であるSLS装置を用いて検証を行う。

材料を球形状に粉碎し造形する材料粉面が形成出来るか検証し材料に合わせた造形温度を設定。

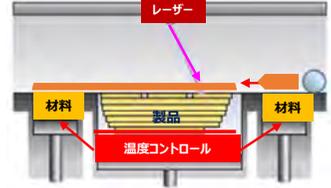
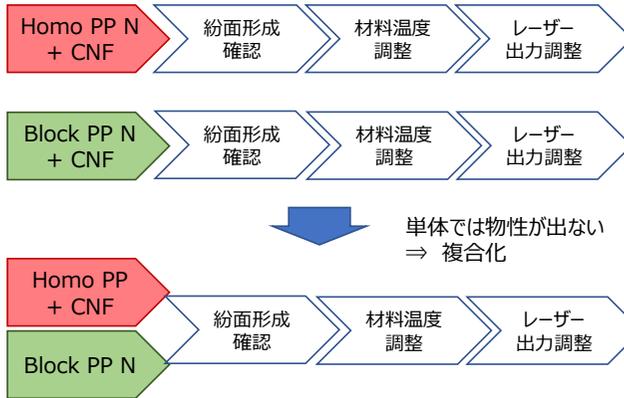
(SLS : Selective Laser Sintering : 粉体層をレーザーで溶融・結合する方法)

3.2 使用する材料に必要な項目

- ・球形状、同一サイズ (≠60μ、30μ以下及び100μ以上を除く)
- ・TmとTcの差が30℃以上有る事が望ましい。
- ・流動性 (AR=1)



均一に層を形成する事が必要



4. 研究開発

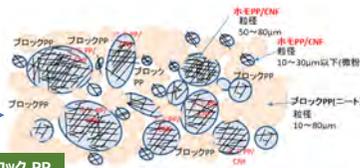
4.1 研究の概要

PP+CNF複合材料を用いた 3D成形体の機械物性向上を目指し以下4項の検証を実施。

- ① 其々の材料の持つ融点、結晶化温度、流動性等から、ホモ PP、ブロック PPの最適な組み合わせを選定。
⇒ 粉体粒子界面の溶融固結力向上。
- ② 2種類のPPの最適配合率、材料粒径の調整
- ③ レーザーパワー及び照射時間、環境温度の調整、平滑な粉体層の形成
- ④ 材料の流動性制御

上記の項目を京大大学生存圏研究所様と連携、分担して実施推進

現状の自動車用ブロックPP
(バンパー等に使用)



造形前の混合粉体材料のイメージ図

【二重の海島構造】

- ・ブロックPP内にゴム粒子が分散 (μmオーダー)
- ・ブロックPP粉体とホモPP内CNF複合粉体 (数10μmオーダー)

海 (ブロックPP)、島 (ホモPP+CNF)

各々の特性を発現し、
衝撃・曲げ強度・弾性率の向上を狙う

4.2 実験に使用した材料

表1 3D成形に使用した複合粉体材

成形用粉体材料 No.	ホモPP	ブロックPP	ホモPPとブロックPP 複合比率 (%)	複合方法	平均粒径 d50 (μm)
①	H-1(ニート)		100 : 0		ホモPP(ニート) : 45
②		B-1(ニート)	0 : 100	ペレットを粉砕	ブロックPP(ニート) : 51
③	H-3(CNF10%)	B-1(ニート)	68 : 32	コンパウンドした	コンパウンド後粉砕品 : 45
④	H-2(CNF5%)	B-1(ニート)	84 : 16	ペレットを粉砕	コンパウンド後粉砕品 : 47
⑤	H-3(CNF10%)	B-2(CNF5%)	32 : 68		ホモPP/CNF5% : 41
⑥	H-3(CNF10%)	B-1(ニート)	40 : 60	ペレットをそれぞれ	ホモPP/CNF10% : 38
⑦	H-2(CNF5%)	B-2(CNF5%)	50 : 50	粉砕後、	
⑧	H-3(CNF10%)	B-1(ニート)	60 : 40	2種類の粉体を混合	ブロックPP/CNF5% : 45
⑨	H-3(CNF10%)	B-1(ニート)	68 : 32		
⑩	H-1(ニート)	B-1(ニート)	68 : 32		

表1 ③④ (ホモPP/CNF10%) と (ブロックPPニート) を事前にコンパウンドしたペレットを粉砕し、成形。

→ ホモPP、ブロックPP、CNFが全体に複合される。

表1 ⑤～⑨ (ホモPP/CNF) と (ブロックPP ニート、
或はCNF複合粉体) の2種類粉体の混合粉体を成形。

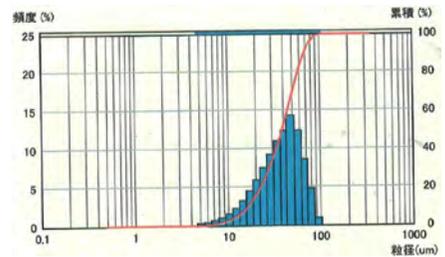
→ 海島構造の形成が期待される。

表1 ⑩ (ホモPP ニート) と (ブロックPP ニート) 粉体の混合粉体を成形。

→ CNFによる剛性向上効果の確認。

粒度分布測定結果の一例

粉砕材料 (H-3:ホモPP/CNF10%) 平均粒径 d50=38μm



5. 実験結果

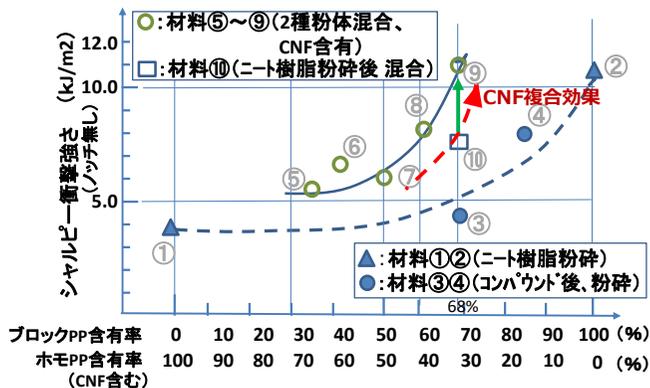
SLS法 3D成形装置で機械物性評価用成形サンプル試作。

(10mm幅×4mm厚×80mm長さ) 18本成形 (水平配置 9本を2層)。

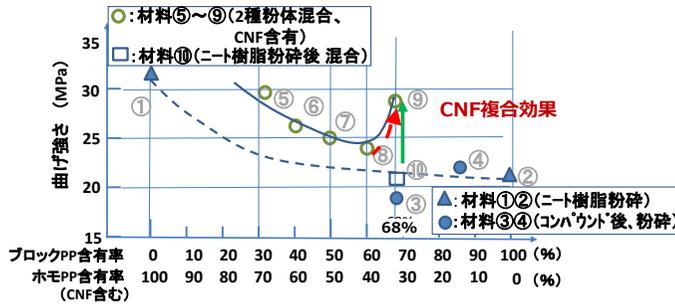
成形条件 : 積層厚 100μm、レーザーパワー : 30 ~ 40W

ブロックPP、ホモPP/CNFの含有比率に対する機械物性変化

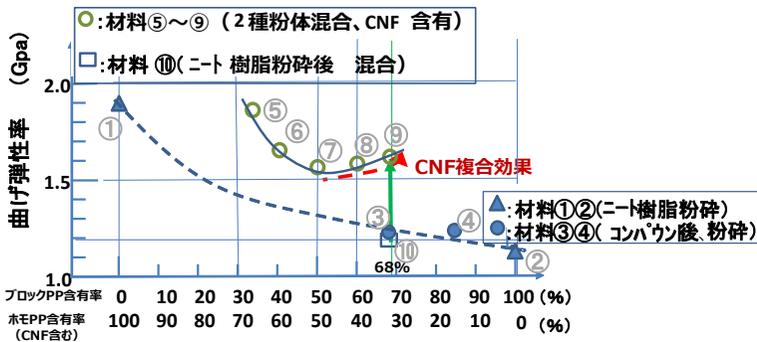
5.1. シャルピー衝撃強さ



5.2 曲げ強さ



5.3 曲げ弾性率

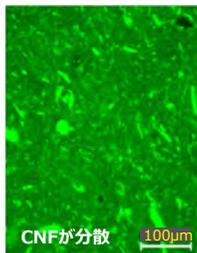


Copyright 2023 by SOLIZE Corporation All Rights

9

6. 実験のまとめと考察

6.1 3D成形体の断面観察 (蛍光顕微鏡写真)

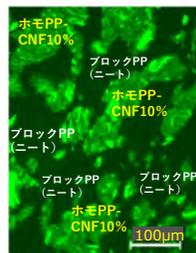


H-3 (ホモPP/CNF10%) と B-1 (ブロックPP ニト) を 32 : 68の重量比率でコンパウンド後、粉砕した材料を成形。
(表1 ③)

材料の組成は同一

ブロックPPとホモPPが複合化。
CNFが粉体に分散。

混練後の粉砕品の
平均粒径=45µm



H-3 (ホモPP/CNF10%) 粉体と B-1 (ブロックPP ニト) 粉体を 32 : 68に複合。
2種の粉体を混合した粉体材料を成形。
(表1 ⑨)

- ・ブロックPPニト粉体の平均粒径=51µm
- ・ホモPP/CNF10%粉体の平均粒径=38µm

二重の海島構造

6.2 機械物性の測定結果

材料	衝撃強さ シャルビ - /J/m ²	曲げ強さ (MPa)	曲げ弾性率 (GPa)	比重
(表1 ①) ホモPP(ニト) 粉体	4.0	30.9	1.91	0.77
(表1 ②) ブロックPP(ニト) 粉体	10.7	20.7	1.13	0.77
(表1 ③) ホモPP(ニト) /CNF10%粉体と ブロックPP(ニト) 混練後 粉砕 (混合比 1 : 1.47)	4.1	18.6	1.23	0.78
(表1 ⑨) ホモPP(ニト) /CNF10%粉体と ブロックPP(ニト) 粉体の混合 (混合比 1 : 1.47)	10.9	28.4	1.62	0.78

表1 ③ (2種PPを混練後粉砕して成形)

- ・ブロックPPとホモPP/CNFが全体に複合されている。
→ 曲げ強度、弾性率が低い (ブロックPPの特性に近い)
- ・ブロックPPの耐衝撃性能が発現されていない。
(CNFがブロックPP中に複合)

表1 ⑨ (2種PPの混合粉体を成形)

- ・ブロックPPの高い耐衝撃性能を保持。
海島構造が形成され、その構造の効果と考えられる。

- ・曲げ強度、曲げ弾性率について
ホモPP/CNFの補強効果により、32%の含有率にも
拘わらず 高い特性を発現。

Copyright 2023 by SOLIZE Corporation All Rights

10

7. PR活動

- 1) 第14回 自動車用途コンポジットシンポジウム（2022年10月28日：京都市）にて発表
- 2) ふじのくにC/NF総合展示会（11月8日：ふじさんメッセ（静岡県富士市））
- 3) 環境総合展「エコプロダクト展」（12月7-9日：東京ビッグサイト）

上記2. 3. について 環境省NCP事業様ブースへ本材料生産工程及び製品の展示



ふじのくにC/NF総合展示会ブース
造形サンプル作成

本研究は環境省「令和3年度、及び令和4年度脱炭素革新素材セルロースナノファイバー普及のための課題解決支援事業委託業務」の支援により実施いたしました。

関係者の皆様に感謝申し上げます。



Nanocellulose Symposium 2023
「ナノセルロース 夢と現実、そしてこれから Part2」

編集兼発行者 京都大学 生存圏研究所
〒611-0011 京都府宇治市五ヶ庄
電話0774-38-3658