

Nanocellulose Symposium 2016 / 第310回 生存圏シンポジウム

構造用セルロースナノファイバー材料の 社会実装に向けて

KYOTO, JAPAN March 22, 2016



Nanocellulose Symposium 2016 / 第 310 回 生存圏シンポジウム

構造用セルロースナノファイバー材料の 社会実装に向けて

KYOTO, JAPAN March 22, 2016

Nanocellulose Symposium 2016 / 第 310 回 生存圏シンポジウム

「構造用セルロースナノファイバー材料の社会実装に向けて」

今回のシンポジウムでは、経済産業省 紙業服飾品課長 渡邊政嘉氏から、日本のナノセルロース戦略について特別講演をいただきます。続いて、多くのかたが関心を寄せているセルロースナノファイバー (CNF) 材料の社会実装に向けた最近技術、取組みを紹介しします。その中で、京都大学を集中研とする NEDO 事業では、パルプのナノファイバー化と樹脂中への均一分散を同時達成する、実用的 CNF 複合材料製造プロセス“京都プロセス”について発表いたします。

今年は、近畿経済産業局 部素材産業 -CNF 研究会との連携により、CNF 原料観察や試作結果の発表も行うとともに、約 40 機関がブース出展いたします。ブース出展会場は別室に設け、例年以上に充実した展示に努める所存です。多くの皆様のご来聴をお待ちしています。

■日 時：2016 年 3 月 22 日 (火) 12 時 20 分～18 時 00 分 (受付 11 時 30 分～)

■会 場：京都テルサ テルサホール

プログラム

(11:30-12:05 ポスターおよび試作品展示はご覧いただけます)

12:20-12:30 開会挨拶

12:30-13:10

1. 特別講演 「日本のナノセルロース戦略」 経済産業省 紙業服飾品課 渡邊政嘉氏 1

13:10-14:30

2. 「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」 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

京都大学 生存圏研究所 矢野浩之氏 27

2) 『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 51

3) マスターバッチ法による PP 樹脂の補強

星光 PMC (株) 片岡弘匡氏 75

4) CNF 強化ナイロン樹脂の発泡成形

(地独) 京都市産業技術研究所 伊藤彰浩氏 79

14:30-15:45 ポスターおよび試作品展示

16:00-17:00

3. 「工学との連携による農林水産物由来の物質を用いた高機能性素材等の開発」 成果発表
～農研機構・革新的技術創造促進事業「異分野融合共同研究」～

1) 「CNF エラストマーナノ複合材料の実用化開発」

信州大学 カーボン科学研究所 野口徹氏 85

2) 「物理処理と酵素処理を併用した木質材料由来ナノファイバーの食品等への応用」

農林水産省 森林総合研究所 林徳子氏 95

3) 「ソフトマター素材としてのセルロースナノファイバーの生理機能」

京都大学 大学院農学研究所 谷史人氏 101

4) 「樹脂強化用の CNF マスターバッチの開発」

DIC (株) 生熊崇人氏 107

17:00-18:00

4. 部素材産業 -CNF 研究会「複数 CNF 原料の観察・シート化試作結果発表」

～「CNF に係る公設試研究者向けの勉強会」で実施した複数 CNF 原料の実習成果を発表～

1) 全体総括

(地独) 京都市産業技術研究所 部素材産業 -CNF 研究会 北川和男氏 113

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

「CNFの形態観察および凍結乾燥時における分散溶媒の影響について」 滋賀県東北部工業技術センター 脇坂博之氏	117
「セルロースナノファイバーのキャスト成形について」 香川県産業技術センター 宇高英二氏	123
「燃料電池用電解質膜への応用展開について」 (地独) 青森県産業技術センター 葛西裕氏	127
「セルロースナノファイバーのゴム用補強剤への応用」 兵庫県立工業技術センター 長谷朝博氏	133

18:00 閉会挨拶

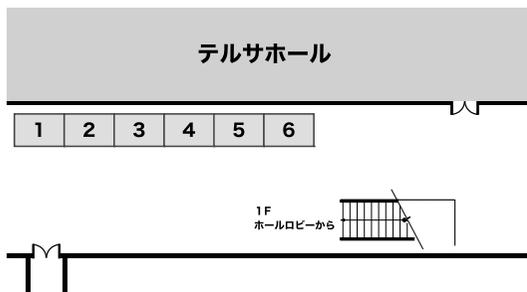
18:15 閉場

主 催：京都大学 生存圏研究所、ナノセルロースフォーラム

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

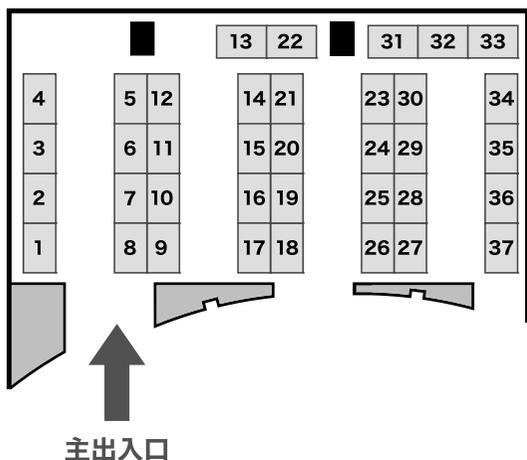
後 援：紙パルプ技術協会、（公社）高分子学会、（公社）日本材料学会、セルロース学会、（一社）日本木材学会、（国研）新エネルギー・産業技術総合開発機構、京都大学 産官学連携本部

展示会場(A) テルサホールロビー(西館2F)



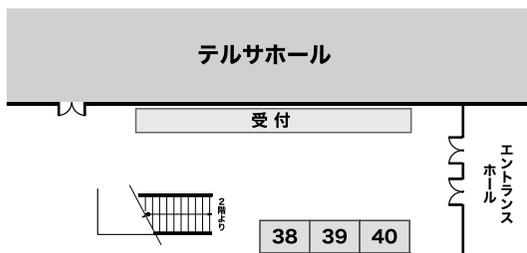
- 1 東京大学 磯貝・齋藤・竹内研究室
- 2 京都大学 生存圏研究所
- 3 京都大学 化学研究所 高分子分散剤/
NC研究グループ(京都大学/DIC株/大王製紙株)
- 4 大阪大学 産業科学研究所 能木研究室
- 5 鳥取大学 工学研究科応用化学講座
- 6 徳島大学 ナカガイト研究室

展示会場(B) セミナー室(東館2F)



- | | |
|------------------------------|---|
| 1 NEDOリグ/CNFプロジェクト | 21 愛媛大学 紙産業イノベーションセンター |
| 2 王子ホールディングス株 | 22 岡山県/岡山県工業技術センター |
| 3 星光PMC株 | 23 東京家政大学 家政学部服飾美術学科 |
| 4 大王製紙株 | 24 信州大学 |
| 5 第一工業製薬株 | 先鋭領域融合研究群カーボン科学研究所 |
| 6 大阪ガス株 | 25 (国研)森林総合研究所 |
| 7 旭化成せんい株 | きのこ・微生物研究領域 |
| 8 日本製紙株 | 26 (国研)産業技術総合研究所 機能化学研究部門 |
| 9 三和化工株 | セルロース材料グループ |
| 10 神栄化工株 | 27 ナノセルロースフォーラム |
| 11 スターライト工業株 | 28 (地独)青森県産業技術センター |
| 12 DIC株 | 29 富山県工業技術センター |
| 13 モリマシナリー株 | 30 ふじのくにCNFフォーラム |
| 14 トクラス株 | 31 (公財)三重県産業支援センター |
| 15 凸版印刷株 | 32 あいち産業科学技術総合センター |
| 16 株服部商店 | 33 滋賀県東北部工業技術センター |
| 17 ユニチカ株 | 34 高知県立紙産業技術センター |
| 18 中越バルブ工業株 | 35 兵庫県立工業技術センター |
| 19 九州大学 大学院農学研究院
(近藤研究室) | 36 (地独)京都市産業技術研究所 |
| 20 九州大学 生物資源化学研究室
(北岡研究室) | 37 部素材産業-CNF研究会
(近畿経済産業局・(地独)京都市産業技術研究所
& 四国経済産業局 |

展示会場(C) テルサホールロビー(西館1F)



- 38 株スギノマシン
- 39 増幸産業株
- 40 吉田機械興業株

特別講演 「日本のナノセルロース戦略」

経済産業省 紙業服飾品課

渡邊 政嘉氏

【Nanocellulose Symposium 2016／第310回 生存圏シンポジウム】
『構造用セルロースナノファイバー材料の社会実装に向けて』

特別講演 「日本のナノセルロース戦略」

■日時:2016年3月22日(火) 12:30-13:10

■会場:京都テルサ テルサホール

経済産業省
紙業服飾品課長
渡邊政嘉

CNFを巡るここ3年間の取り組み

- リグノセルロースNEDOプロスタート(2013年4月)
- バイオマス総合戦略(含むCNF技術ロードマップ)策定(2014年4月)
- CNFフォーラム発足(2014年6月)
- ナノセルロース省庁連絡会議発足(2014年8月)
- 日本再興戦略にCNF掲載(2014、2015)
- 産業技術連絡会議ナノセルロース研究会発足(2015年6月)
- 東京大学磯貝教授他「森のノーベル賞」受賞(2015年9月)
- ナノテク展でのセルロースナノファイバー関係の表彰(2016年1月)

政府の取り組み (今年のCNF関連予算はこうなる)

3

関係省省庁の役割分担

農林水産省：

ナノセルロースの国産原料を供給する林業、農業及びこれらに係る技術開発並びにナノセルロースを製品化する所管産業を担当する

経済産業省：

ナノセルロースを製品化する製造業を担当する

環境省：

ナノセルロースによる地球温暖化対策を担当する

文部科学省：

ナノセルロースの基礎基盤研究を担当する

4

経済産業省

平成28年度予算案

● 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（継続）【4.2億円】 （経済産業省製造産業局紙業服飾品課）

木質バイオマスを原料とし、鋼鉄の1/5の軽さで5倍以上の強度と樹脂への分散性、耐熱性に優れた高機能リグノセルロースナノファイバーについて、一貫製造プロセス及びこれを用いた自動車部品や建材等の部材化に関する技術開発を行う。

5

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 平成28年度予算案額 4.2億円（4.5億円）

製造産業局 紙業服飾品課
産業技術環境局 研究開発課
03-3501-1089, 9221

事業の内容

事業目的・概要

- セルロースナノファイバーはすべての植物の基本骨格物質で、鋼鉄の1/5の軽さで鋼鉄の5倍以上の強度、ガラスの1/50の低熱膨張性を有する高性能材料です。2000年代半ばから日本、北米、北欧を中心に研究開発が急速に活発化しております。
- 本事業では、木質系バイオマスからリグニン被覆セルロースナノファイバー（リグノCNF）を分離し、化学変性により高機能リグノCNFを一貫製造するプロセスを開発します。並行して、主要ユーザーである自動車メーカー、ハウスメーカーと協力して、自動車や建材分野等におけるリグノCNFの構造化・部材化に関する技術開発を進め、原料から最終部品までを俯瞰したリグノCNF材料の省エネ型の製造プロセスを構築します。

成果目標

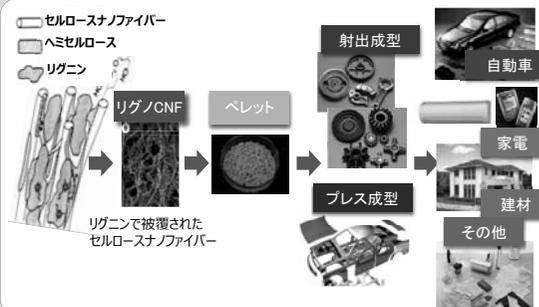
- 平成27年度から平成31年度までの5年間の事業であり、本事業を通じて、石油由来化学品と比較して同等以上の性能に加え、軽量化による省エネ（自動車部材への導入等により平成42年度時点で258万CO2トン）を可能とするコスト競争力のあるリグノCNF材料・化成品の製造技術（平成42年度時点で製造コスト300円/Kg）を確立します。

条件（対象者、対象行為、補助率等）

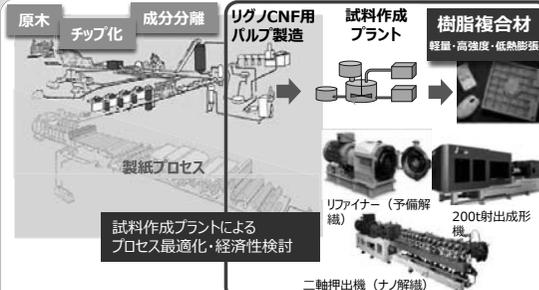


事業イメージ

リグノCNFの用途展開



リグノCNFの一貫製造プロセス構築



6

環境省

平成28年度予算案

●セルロースナノファイバー等の次世代素材活用推進事業（継続）【33億円】

（環境省地球環境局地球温暖化対策課、低炭素社会推進室）

様々な製品等の基盤となる素材にまで立ち返り、自動車部材の軽量化・燃費改善等による地球温暖化対策への多大なる貢献が期待できるセルロースナノファイバー（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、製品等活用時の削減効果検証、製造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、早期社会実装を推進する。

7



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28年度予算(案)額
3,300百万円（300百万円）

事業目的・概要等

- 様々な製品等の基盤となる素材にまで立ち返り、自動車部材の軽量化・燃費改善等による地球温暖化対策への多大なる貢献が期待できるセルロースナノファイバー（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、製品等活用時の削減効果検証、製造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、早期社会実装を推進する。
- CNF等適用分野において、製造、使用、廃棄に関わる低炭素化の評価・実証、CNF等の普及展開にかかわるモデル事業を実施する。
- 自動車の部材においては、耐熱性の要求されるエンジンの金属部材等の代替はバイオマスプラスチックを使用し、それ以外の部材の代替はCNFを使用することで、トータルでより低炭素化が図れる。

事業概要

- (1) CO2大幅削減のためのCNF導入拡大戦略の立案（500百万円）
温暖化対策に資する分野への展開のための戦略を検討するとともに、材料供給から製造に至るステークホルダー参画のもと、今後の普及展開に資するモデル事業の提案及び事業性評価等の検証。（自動車分野、家電分野、住宅建材分野等）
- (2) CNF活用製品の性能評価モデル事業（1,800百万円）
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・家電分野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、製品活用時のCO2削減効果の評価・実証。
- (3) CNF製品製造工程の低炭素化対策の実証事業（500百万円）
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（射出成形、プレス成形等）。
- (4) バイオプラスチックによるCO2削減効果の検証（500百万円）
自動車の部材において、耐熱性の要求されるエンジンの金属部材等を、高耐熱バイオプラスチックの代替の実現可能性及び、CO2削減効果を検証する。

事業イメージ 自動車へのCNF/バイオプラスチックの活用イメージ



- (3) CNF製品製造工程の低炭素化対策の実証事業
- (2) CNF活用製品の性能評価モデル事業
- リサイクル時の課題・解決策検討

- (1) CO2大幅削減のためのCNF導入拡大戦略の立案
- (4) バイオプラスチックによるCO2削減効果の検証

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）

8

農林水産省

平成28年度予算案

● 「知」の集積と活用による革新的技術創造促進事業（拡充）

うち「異分野融合共同研究」【17.3億円の内数】

（農林水産省農林水産技術会議事務局研究推進課）

農林水産・食品分野と工学などの異分野と連携して研究開発を行うことが効果的な研究課題について支援。本事業では、「工学との連携による農林水産物由来の物質を用いた高機能性素材等の開発」の中で、農産物や木材由来のセルロースナノファイバー（NC）を用いた素材開発を実施。

● 新たな木材需要創出総合プロジェクト（拡充）【12億円】

うち「木質バイオマスの利用拡大」【5億円の内数】

（農林水産省林野庁森林整備部研究指導課）

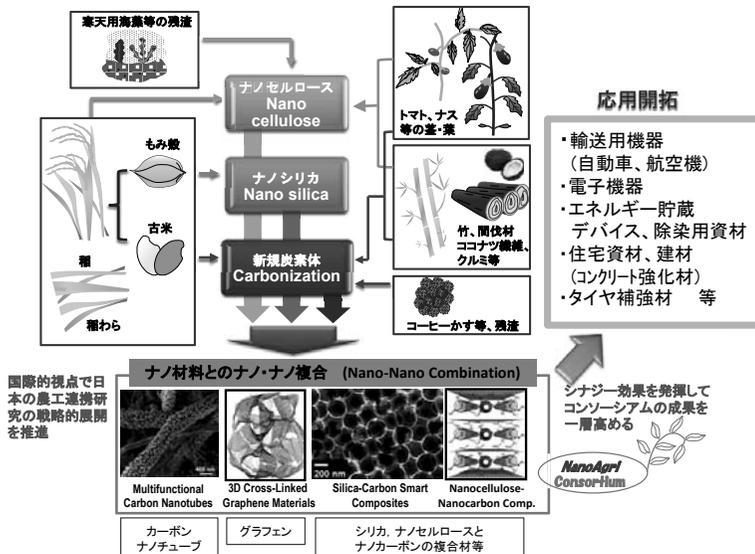
木質バイオマスの利用促進を図るため、セルロースナノファイバー等のマテリアル利用の促進に向けた技術開発・調査等を支援。

9

異分野融合共同研究「工学との連携による農林水産物由来の物質を用いた高機能性素材等の開発」

（平成28年度予算概算決定額 1,731百万円の内数）

- 平成26年5月、農林水産省は「工学との連携による農林水産物由来の物質を用いた高機能素材等の開発」の研究戦略を定め、工学分野で進展がみられるナノテクノロジーの活用により、農林水産業から生じる副産物から新たな高機能性素材開発を推進。（平成26～28年度）
 - ナノセルロース、新規炭素体（カーボンナノチューブ等）及びこれらのナノ・ナノ複合化について信州大学・東京大学を中心に取り組む。新規素材は、従来に比べ、軽量だが高い強度や優れた電気伝導性、熱伝導性等の性質を持つ。
- ➡ 自動車車体や電子機器、建材等への用途が見込まれ、高付加価値化の可能性が大きく広がる。



拠点研究機関

信州大学工学系

東京大学工学系

補完研究機関 （代表機関）

（独）森林総合研究所

（独）産業技術総合研究所

岡山大学工学系

京都大学化学研究所等

北川工業（株）

大阪大学接合科学研究所

早稲田大学理工学術院

10

新たな木材需要創出総合プロジェクト 【平成28年度予算概算決定額 1,215(1,447)百万円】 (平成27年度補正予算額 1,800百万円)

背景

戦後達成した人工林が本格的な利用期を迎える中、豊富な森林資源を循環利用し、林業の成長産業化を実現するためには、森林資源のフル活用に向け、A材、B材、C・D材といった幅広い用途において、新たな木材の需要拡大に積極的に取り組む必要。

実施内容

林業の成長産業化を実現するため、木材利用が低位な都市部の建築物等における木質化を推進するための製品・技術の開発・普及や、木造建築物・木製品・木質バイオマスなど様々な分野での地域材利用の拡大により、新たな木材需要を創出。

都市の木質化等に向けた新たな製品・技術の開発・普及 【365(486)百万円】

○木材需要のフロンティアとなる都市部の中高層建築・低層非住宅建築等をターゲットとした「都市の木質化」等を推進。

CLT等中高層建築物等の木質化に係る技術の開発・普及



CLTの汎用性拡大に向けたCLT強度データ等の収集



中高層建築物等の木造化に向けた木質耐火部材等の開発



製品品の需要創出・高付加価値化等に向けた製品・技術の開発・普及

木材を利用した建築物の建設に携わる設計者の育成等の促進



店舗等低層非住宅建築物の木質化に向けた取組の支援



CLTの施工方法の確立及びコストダウンに向けたCLTを活用した先駆的建築の支援



木材を利用した建築物に携わる設計者を育成する取組の支援や木材の健康効果・環境負荷等の評価・普及

地域材利用促進 【350(960)百万円】

○様々な分野における木材需要の拡大に向けた技術開発、調査や普及啓発等を推進し、豊富な森林資源をフル活用。

公共建築物等の木造化等の促進



設計段階からの技術支援や木造と他構造の設計を行い、両者のコスト比較により木造化へ誘導

新規分野における木材利用の促進



土木等新規分野での木材利用の実証・普及

工務店等と木材加工工業の連携による住宅づくり等への支援



地域材のサプライチェーンの構築や意匠性の高い木材の現し利用などの付加価値向上につながる取組等を支援

木づかいや森林づくり活動の全国的な展開



木づかいや森林づくりに対する国民の理解を醸成するための幅広い普及啓発活動の支援

木質バイオマスの利用拡大



木質バイオマスの利用拡大に向けた相談窓口の設置、燃料の安定供給体制の強化、技術開発・調査等を支援

海外での地域材利用



モデル建築における日本産木材の利用・展示等の取組を支援

違法伐採対策の推進



違法伐採対策の体制整備に向け、関連情報の収集・蓄積を図るほか、合法木材の普及を促進

平成32年の国産材供給・利用量3,900万m³を達成し、林業の成長産業化を実現

文部科学省

平成28年度予算案

- 戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発（ALCA）（継続）【53億円の内数】

うち「ホワイトバイオテクノロジーによる次世代化成品創出プロジェクト」（化石資源から脱却した次世代の化成品合成一貫プロセスの研究開発）

（文部科学省研究開発局環境エネルギー課）

バイオマスから化成品等を製造するホワイトバイオテクノロジーを新たに着手するなど、温室効果ガス削減に大きな可能性を有し、かつ従来技術の延長線上にない、世界に先駆けた画期的な革新的技術の研究開発を省庁連携により推進。

戦略的創造研究推進事業 先端的低炭素化技術開発 (ALCA)

平成28年度予算案 : 5,251百万円
 (平成27年度予算額 : 5,350百万円)
 ※運営費交付金中の推計額

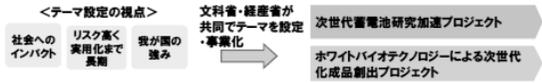
概要

リチウムイオン蓄電池に代わる革新的な次世代蓄電池の研究開発を加速するとともに、バイオマスから化成品等を製造するホワイトバイオテクノロジーなど、温室効果ガス削減に大きな可能性を有し、かつ従来技術の延長線上にない、世界に先駆けた画期的な革新的技術の研究開発を推進。

○特別重点プロジェクト

2030年の社会実装を目指して取り組むべきテーマについて、文部科学省と経済産業省が合同検討会を開催して設定し、産学官の多様な関係者が参画して共同研究開発を実施。

【基礎から実用化まで一体的な研究開発を推進】



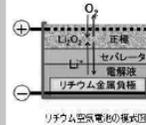
次世代蓄電池研究加速プロジェクト (リチウムイオン蓄電池に代わる新しい蓄電池の研究開発)

再生可能エネルギーの導入や電気自動車・スマートグリッドの普及のために、蓄電池は中核となる技術。現在最も普及しているリチウムイオン蓄電池には理論限界があり、大容量化・低コスト化のためには全く新しいタイプの蓄電池技術が必要。

リチウムイオン蓄電池の延長線上にはない、全く新しいタイプの蓄電池を開発し、従来のリチウムイオン蓄電池の10倍のエネルギー密度、1/10のコストを目指す。

蓄電池研究開発の基盤を強化し、研究開発を加速する。

文科省: 既存の各種プロジェクトの成果を集約し、異分野の知見を取り入れつつ、基礎・基盤研究を加速
 経産省: 革新電池を構成する材料の評価技術の開発

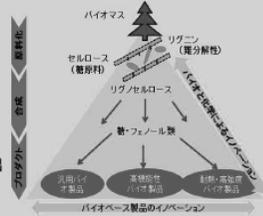


ホワイトバイオテクノロジーによる次世代化成品創出プロジェクト (化学とバイオの融合による化石資源から脱却した次世代の化成品合成・買プロセスの研究開発)

バイオマスを原料に化成品等を製造するホワイトバイオテクノロジーは、石油製品を代替するクリーンで持続可能な化成品等製造技術。

下流のターゲットの化成品を基点として上流のバイオマス増産まで遡り、「原料化」「合成」「プロダクト」各段階が一つのチームとして一体となって出口から見た研究開発を推進。

文科省: 革新的なバイオマスの増産及び分解、次世代プロセス創製などの研究開発
 経産省: 非可食性バイオマスから最終化学品まで一気通貫で製造する省エネプロセスの開発



○実用技術化プロジェクト

低炭素化社会に向けて明確な目標を設定し、要素技術開発を統合しつつ実用技術化の研究開発を加速。

○革新的技術シーズの発掘

地球温暖化に対応するため、温室効果ガス排出量の大幅削減に貢献する革新的技術シーズに関する技術開発を推進。

産業界で進む パイロットプラント建設 商業プラントも秒読み体制へ！

国内のCNFパイロット
プラント・研究施設等
設置拠点



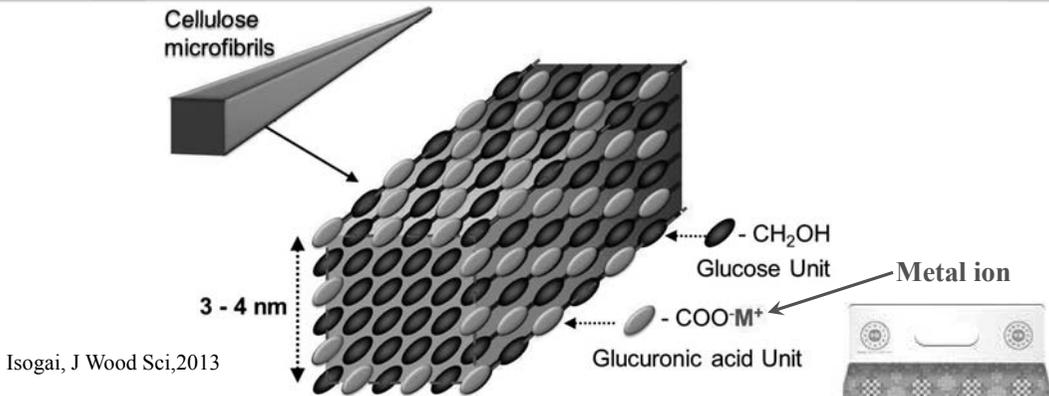
15

**続々と出始めた製品群！
来年のヒット商品は？**

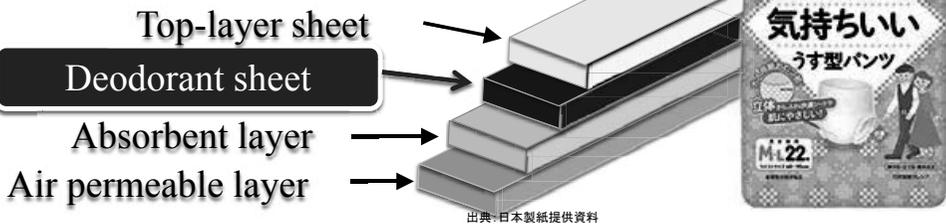
16

Nippon Paper Industries

Support for metal ions / metal nano particles



Adoption for adult diaper product



出典:日本製紙提供資料

GEL INK BALL PEN

uni-ball **signo 307**

Super ink

SKIP FREE TECHNOLOGY

UMN-307 (FINE) 0.4 0.7

UMN-307-05 (MICRO) 0.3 0.5

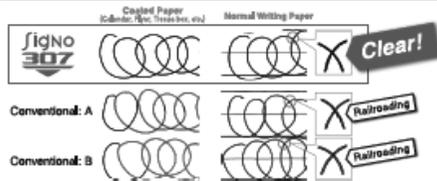
Black Blue Red

www.uni-ball.com

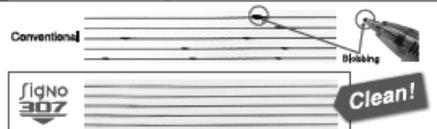
Newly improved uni Super Ink with skip free writing

uni-ball signo 307 will allow you to speed writing with clean and clear writing lines on a wide variety of papers.

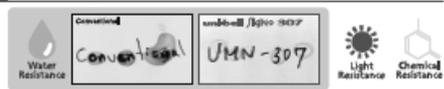
No Railroading (Fast-Hand Write-like normal speeds)



No Ink Blobbing = Clean & Perfect Lines



uni Super Ink Secure Your Writing



www.uni-ball.com

New uni SuperInk is now using RHEOCRISTA®
(cellulose elementary fibrils) by DKS Co. Ltd.

出典:第一工業製薬提供資料

世界初、セルロースナノファイバーを使用した振動板の開発に成功
 ～ 2016年より商品化し、車載スピーカーや自社ブランド製品等に採用 ～

PRESS RELEASE

報道資料各位
 平成27年11月25日
 オンキヨー株式会社

世界初、セルロースナノファイバーを使用した振動板の開発に成功
 ～ 2016年より商品化し、車載スピーカーや自社ブランド製品等に採用 ～

当社は、振動板の主要材料である木材パルプを構成する繊維素をナノレベル（1μmの直径以下）まで細かくすることで生まれた最先端のバイオマス素材「バイオセルロースナノファイバー（以下「CNF」といいます）」を使用した振動板の開発に世界で初めて成功しました。当社グループは経済産業省、産学官連携の構築を目的とし、バイオマス素材として天然木材から作られた「CNF」振動板を使用し、今後車載スピーカーや自社ブランド製品等への商品化を行い、地球環境の改善に努めてまいります。



開発に成功したCNF振動板

当社グループは、長年にお持ちいただいたアナログ技術を基盤に先進的なデジタル技術にも迅速に対応し、革新的なエンターテインメント製品を開発しています。特にスピーカー分野においては、振動板の音質開発から車載用スピーカーおよび民生用のスピーカー一貫生産まで、自社で独自開発している世界でも数少ないオーディオメーカーです。その高いスピーカー技術は自社ブランド製品以外にももちろん、車載用をはじめTVやPC用のスピーカーシステムとして、各社に採用されております。

スピーカーの中でも振動板は音を振動させて音場や音声を最終的に再現する極めて重要なパーツであり、その音質再現力に加え軽量化と高い剛性を併せ持つことが理想とされています。この理想は、自分の分の1の重量でありながら、自分の100倍の剛性を達成した「木の繊維素」ともいわれる最先端のバイオマス素材「CNF」を用いたことで実現することとなり、新たな音質の向上を実現し、従来や今までの常識を覆したスピーカー振動板の開発に成功いたしました。スピーカー振動板の物理特性で重要なヤング率は2倍以上、異次元水準は拡大しました。

今後は、この「CNF」振動板を使用したスピーカーを商品化し、今後更に官公民が連携される車載スピーカーを中心とした100製品や自社ブランド製品に2016年より採用を予定してまいります。当社は今後ともあらゆる用途に適したスピーカーの開発や市場開拓を行い、SDS事業およびR事業の拡大と業績向上を目指してまいります。

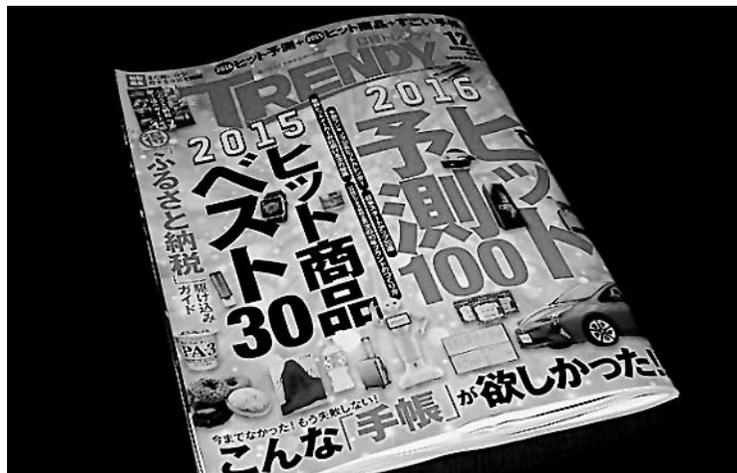
■事件に関するお問い合わせ
 オンキヨー株式会社 総務人事部 広報課 内 北
 〒440-0961 兵庫県大須甲中地区2-2-2 TEL: 06-4229-1343

ONKYO

19

出典：ONKYOホームページプレス発表資料より

日経トレンドィの2016ヒット予測で
 ベスト4にランクイン
 セルロース・ナノ・コスメ



20

CNFをブームで終わらせないためには 「CNFエコイノベーションシステム」 を創りせるかが成否の分かれ目！

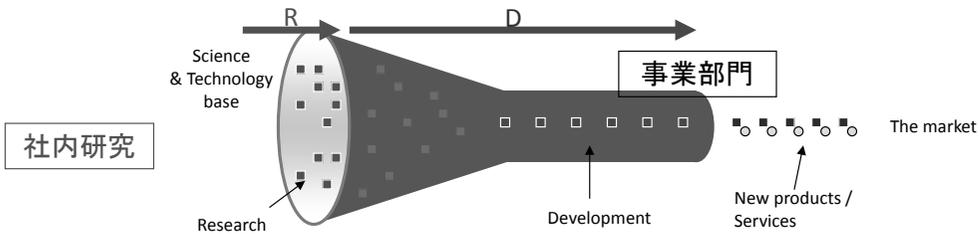
21

企業におけるイノベーション比較

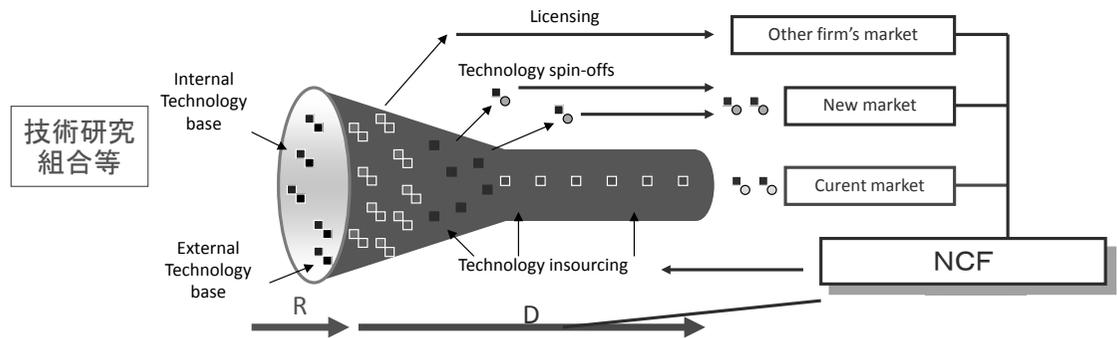
	Close型 事業の為の知の源泉は社内にある	Open型 事業に必要な知識は社外から得る
技術 シーズ	自社の事業で使う技術は、社内で研究開発する	事業で使う技術は社内の技術にはこだわらない。 大学、研究開発独法などの公的機関だけでなく、他社の技術であっても事業に利用する
R&D投資	中央研究所等の社内研究開発部門を重点に投資。 基礎研究に多大な固定費をかける。	大学、公的機関等の研究開発に積極投資。 基礎研究を大学(学生)の研究テーマとすることで低コスト化する。
ビジネス	自社のビジネスモデルに合わない技術は製品にしない。 自社で使わない新しい知識は他社にも使わせない	自社が保有する技術は自社で使うだけでなく他社にも使ってもらおう。 他社の技術で、自社のビジネスモデルで使えるものは使う
勝つ戦略	他社が真似できない高度な技術で勝つ 【技術の高さで勝ち残る】 → 技術は秘匿。	ビジネスモデルで勝つ 【勝ち負けは技術の高さではなくビジネスモデルの良し悪しで決まる】 → 技術はオープン。

22

イノベーションモデル (Chesbrough et al)

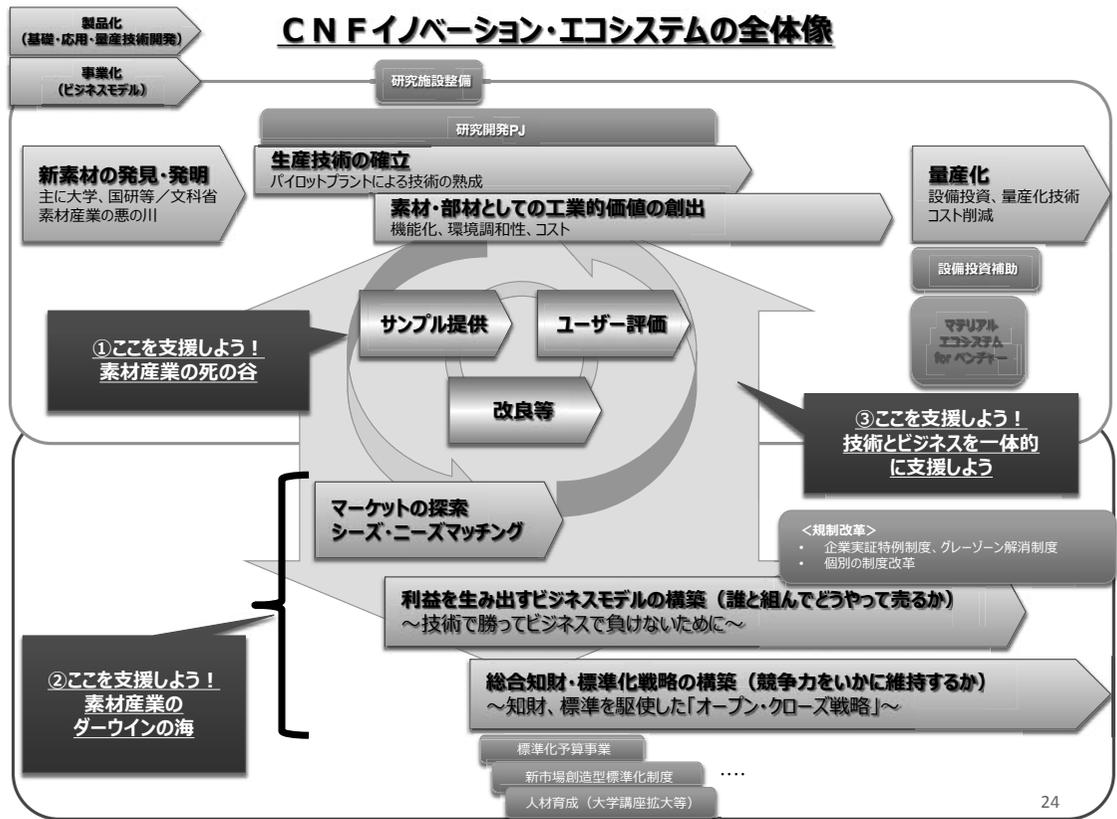


Closed Innovation model / Incremental Innovation

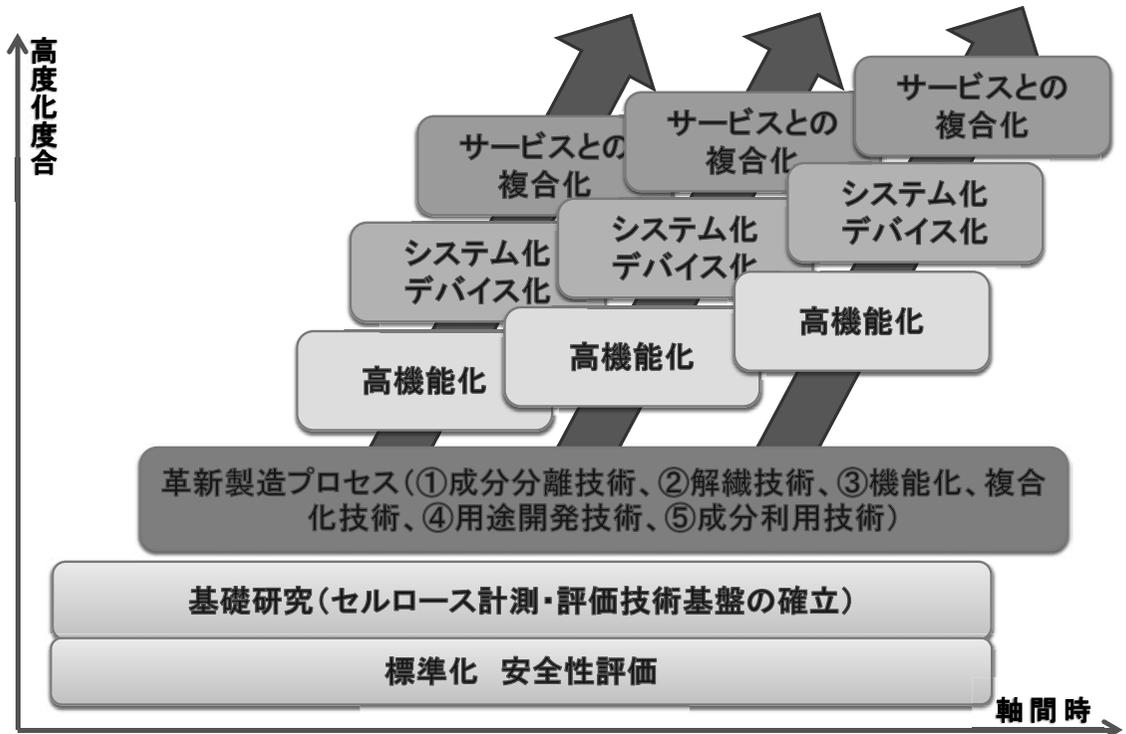


Open Innovation model / Radical Innovation

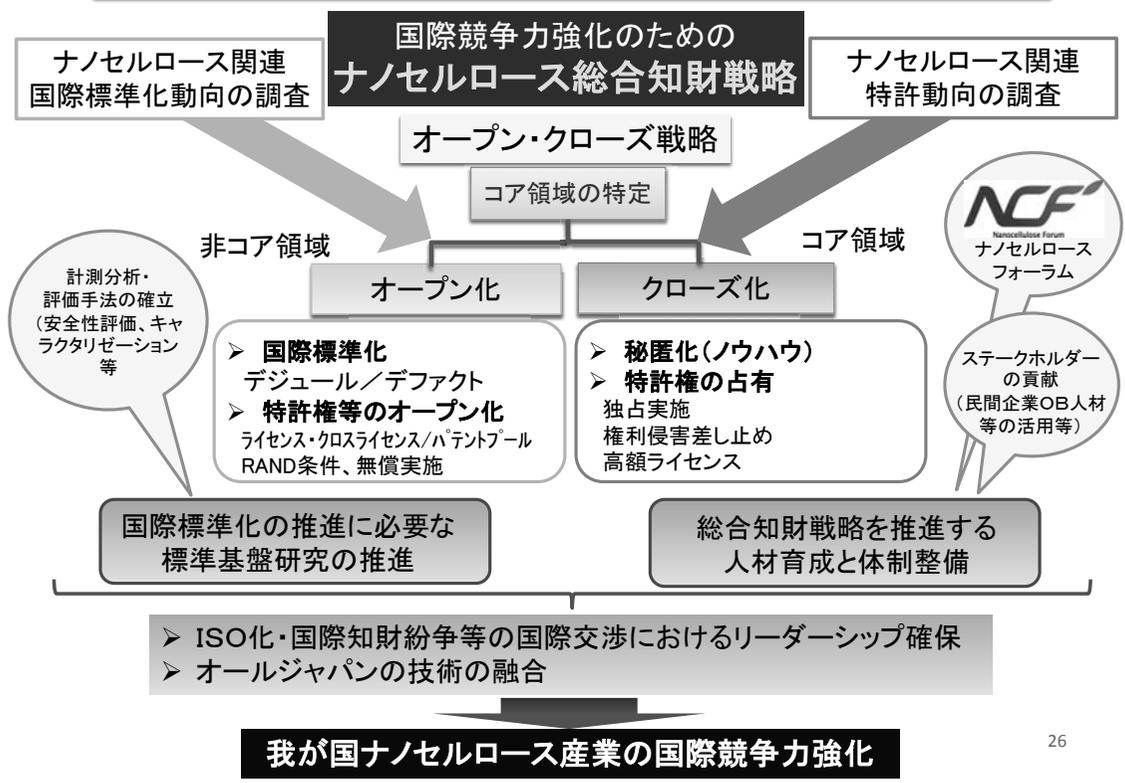
CNFイノベーション・エコシステムの全体像



CNF実用化ロードマップのアップデート



ナノセルロース総合知財戦略の構築とその実施体制の整備

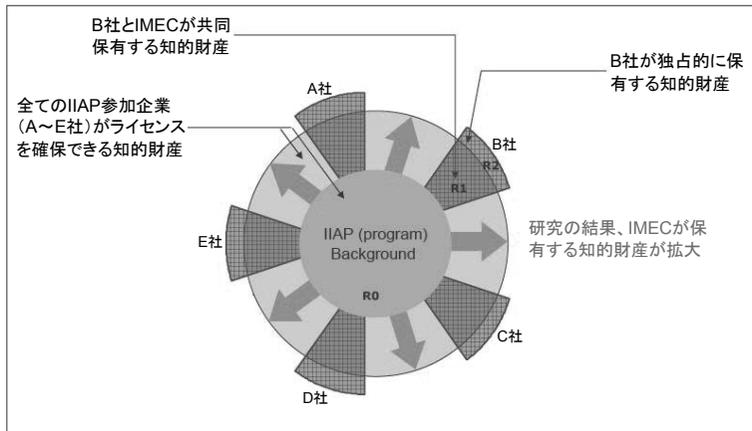


知的資産の蓄積と共有化

○公的研究機関が複数企業と共同で研究開発を進めようとした場合、各企業の知財を持ち寄り、パテントプールを形成して、企業が自由に実施できるようにすることで、迅速な実用化が期待できる。

○しかしながら、現状では知財に対する発明者補償等の柔軟な運用ルールが整備されていないことが多く、パテントプールに供することが困難。

(参考)IMECの知財モデル



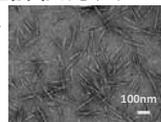
27

セルロースナノファイバーの国際標準化の動き

セルロースナノファイバーを含むナノセルロースの国際標準化の動向

①セルロースナノクリスタルの特性評価方法

カナダがリーダーとなりISOで審議が進み、Technical Reportとしてほぼ決定

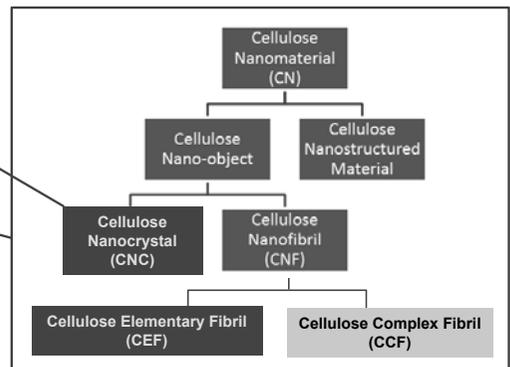
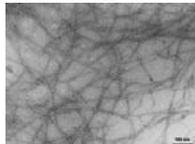


②階層構造と用語の定義

米国がリーダーとなりISOで審議中

③分散状態のセルロースナノファイバーの特性評価方法

日本がISOに提案、2017年1月に審議入りするかどうかの投票に向けて、準備中
経済産業省、産業技術総合研究所
東京大学ほか



日本からの規格提案の概要

- ・日本で研究開発・実用化が進んでいる「セルロースナノファイバー」を対象とする。
(現時点ではセルロースナノファイバーに関する国際規格はない)
- ・セルロースナノファイバーの中でも、規格化が容易な「分散状態」のものを対象とする。
(複合状態のものについては、分散状態のものの規格化ののちに、着手する)
- ・「セルロースナノファイバー」であることを証明するために必要な、特性評価項目と測定方法について国内の有機者の意見を反映し、規格案の原案(Working Draft)を作成中

28

**まだできていないけれども
これからやらなければならないこと**

29

**世界に誇るCNF研究開発及び
普及のCOE拠点を構築する!**

**KYOTO and/or TOKYO
Innovation Arena for CNF**

30

■大学・公的研究機関等によるオープンイノベーション・ハブ機能の強化

○公的研究機関、大学、産業界が結集するオープンイノベーション・ハブ機能を抜本的に強化するため、官民の投資を拡大するための予算・制度的対応を図ることが不可欠。

○オープンイノベーション・ハブ機能の強化には以下の視点が必要。

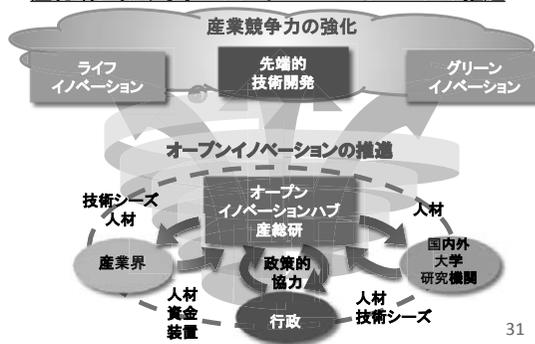
- ①官民一体となった活動資金の確保
- ②研究コアインフラの整備と円滑な運用
- ③知的資産の集積と共有化
- ④人材の流動性の確保・実践型教育の推進
- ⑤海外市場への展開に向けた研究活動のグローバル展開

イノベーション・ハブの考え方

革新的な製品・サービス等を生み出し、それらを市場展開しうる科学的知見・技術的知見・社会科学的知見等、幅広い分野の知恵や技術を有する者(産学官それぞれ)が『主役(leading actors)』として相互に外部アイデアや知的基盤を活用しながらイノベーションの加速に向けて集う基盤(ハブ)を指す。

(注) (1) Henry Chesbrough: Open Innovation: A New Paradigm for Understanding Industrial Innovation, 2005、及び(2) 経団連: 『イノベーション立国』に向けた今後の知財政策・制度のあり方、2010をもとに改変

産総研におけるオープンイノベーション・ハブの推進



出典: 産総研第3期研究戦略平成23年度版

31

地域展開の拠点を造る

ローカルアベノミクスのエンジンを
担うために

32

ローカル・アベノミクスの“エンジン”となるセルロースナノファイバー

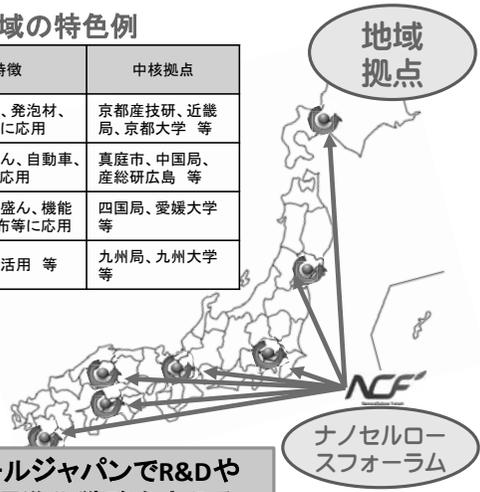
①地域の中で「上流」から「下流」まで

②地域の特徴を生かした CNF拠点を全国に



地域の特徴例

地域	特徴	中核拠点
近畿	先端研究、発泡材、不織布等に応用	京都産技研、近畿局、京都大学 等
中国	林業が盛ん、自動車、建材等に応用	真庭市、中国局、産総研広島 等
四国	製紙業が盛ん、機能紙、不織布等に応用	四国局、愛媛大学 等
九州	竹資源の活用 等	九州局、九州大学 等

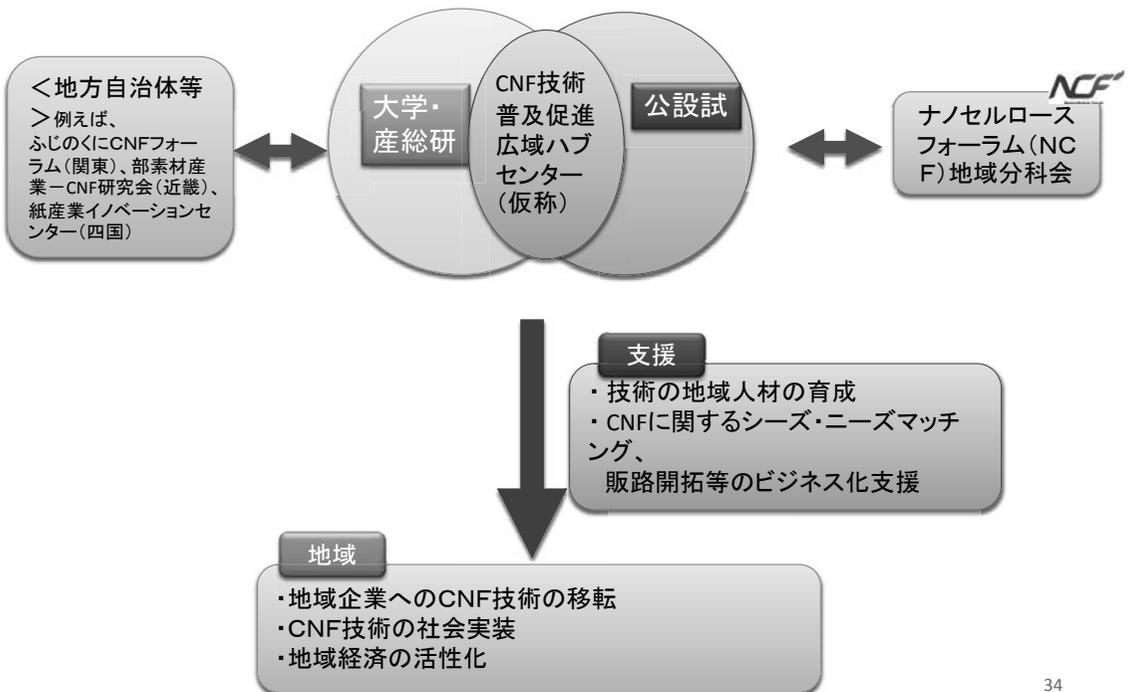


③オールジャパンでR&Dや知財・標準化戦略を支える

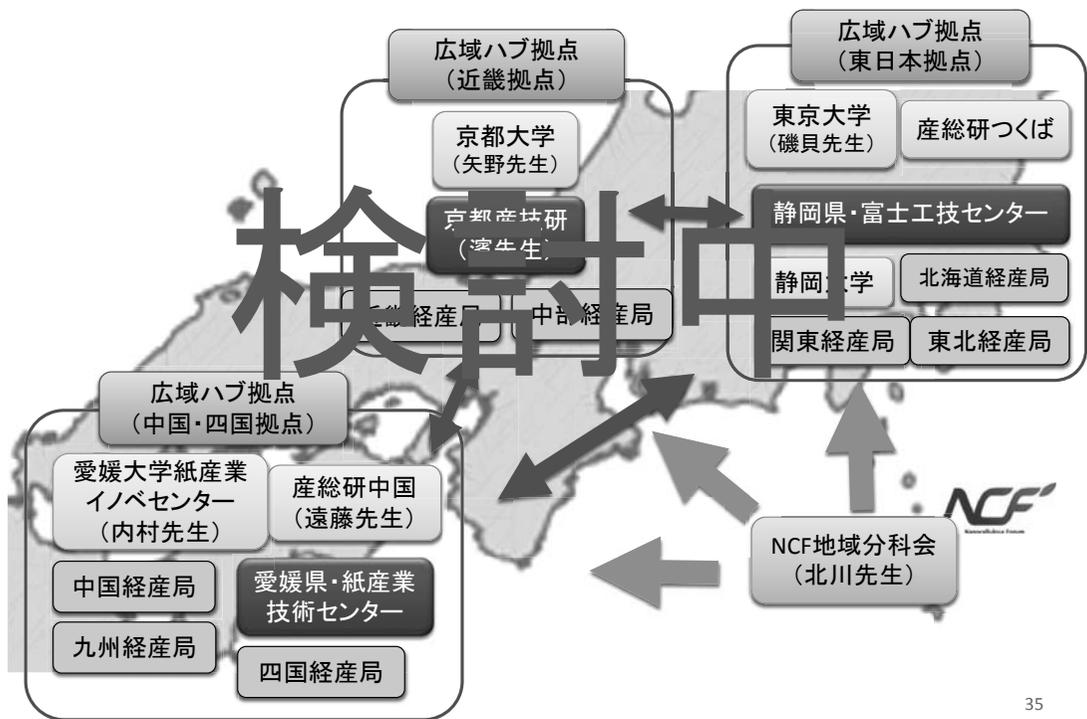
地域資源(間伐材、製材端材)を生かした
新たな産業の創出による雇用と産業活動の活性化

過疎対策、新たな地場産業の創出

4. CNF技術普及促進広域ハブセンター(仮称)のイメージ



CNFイノベーションハブ構想(案)



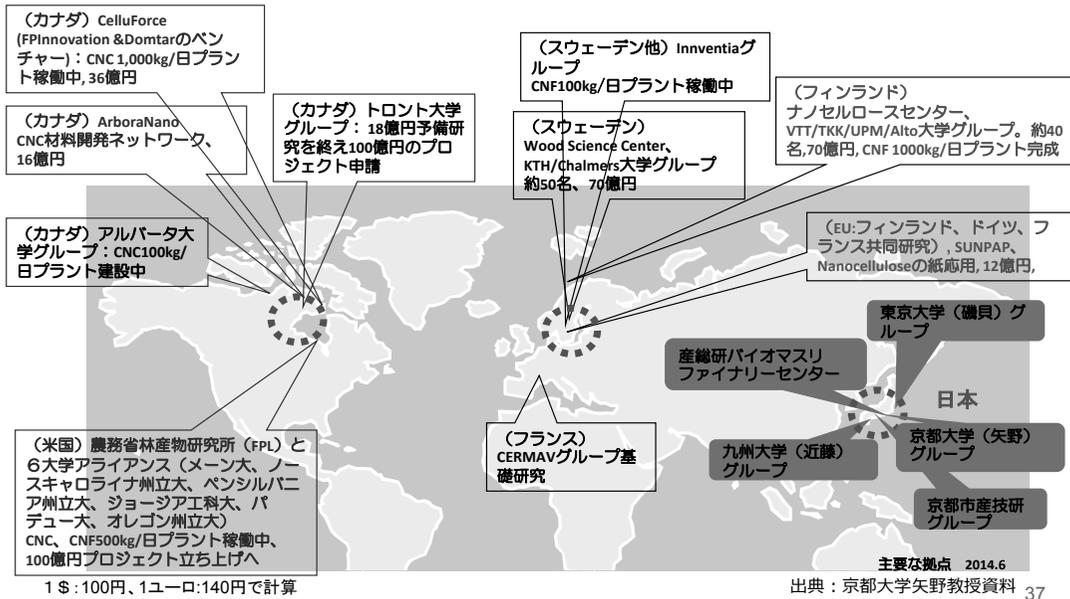
35

世界戦略をつくり、競争と 協調を進める

守るべきところは守り、攻めるべきところは攻める

36

世界戦略をつくり、競争と協調を進める (守るべきところは守り、攻めるべきところは攻める)



(参 考)

つくばイノベーションアリーナ ナノテクノロジー拠点の概要

日本最大のナノテクノロジー拠点

運営の経験を生かす

つくばイノベーションアリーナナノテク拠点 (TIA-nano)

第1期中期計画

(2010年度～2014年度)

～ 先端ものづくり国家としてのわが国の繁栄と世界的な課題解決への貢献 ～

つくばイノベーションアリーナナノテク拠点
運営最高会議事務局

39

1. 理念と目的 ～ Vision

- ・日本経済・産業の行き詰まり
- ・オープンイノベーションに応える研究開発体制への取組み



- ・(社)経団連:「日本版ニューディールの推進を求める」における提言
- ・産業競争力懇談会(COCN):「環境調和型ユビキタス社会を実現」における提言
- ・経済産業省や文部科学省による大規模な予算措置

2009年6月 TIA-nano共同宣言

世界水準の先端ナノテク研究設備・人材が集積するつくばにおいて、(独)産技総研、(独)物材機構、筑波大学が中核となって世界的なナノテク研究拠点形成を目指す。

40

1. 理念と目的 ~ イノベーションモデル

イノベーションモデルの変化と研究開発体制の将来像

<従来型イノベーションモデル>

- クローズドイノベーション
(自前主義)
- リニアモデル

<今後のイノベーションモデル>

- オープンイノベーション
- 共創場モデル
- 技術融合モデル
- 研究と教育の一体化

従来型研究開発体制

今後の研究開発体制
(オープンイノベーションを推進する
ハブ機能の強化をした拠点形成)

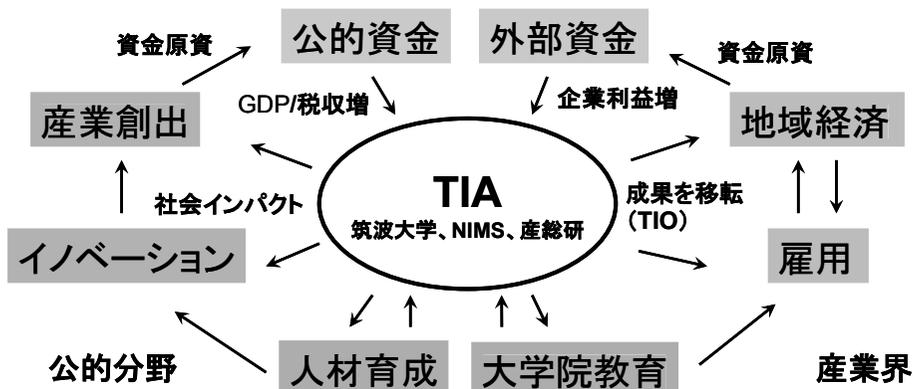
||
急速に競争力を失う

||
高い競争力を獲得

41

1. 理念と目的 ~ TIA-nanoの理念

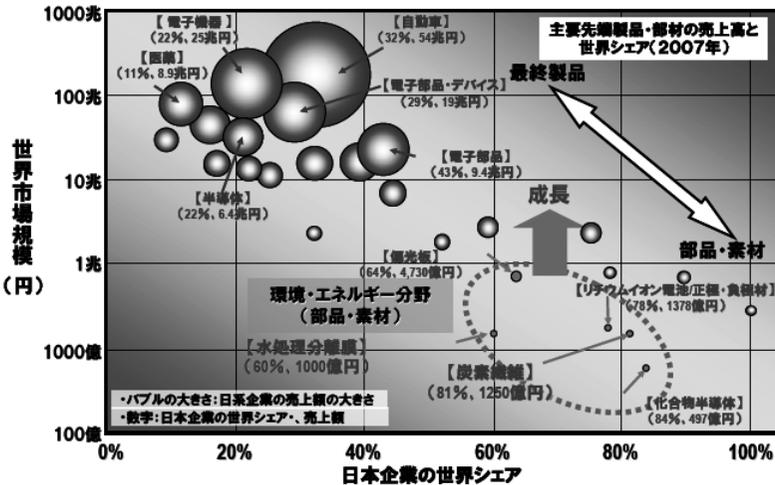
- 理念1: 世界的な価値の創造: 共通基盤インフラでの実用実証により世界的な新事業を創出
- 理念2: Under One Roofの実現: 産学官が結集・融合する「共創場」を提供
- 理念3: 自立・好循環の実現: 共通基盤インフラによって対価に見合う知識創造を提供
- 理念4: Win-Win連携網の構築: 各研究体はオールジャパン産学官ネットワークを広げ連携
- 理念5: 次世代人材育成: 世界的拠点に不可欠な大学院教育・産業人材育成の機能を確立



42

2. 目標 ～日本の強みを生かす仕組み

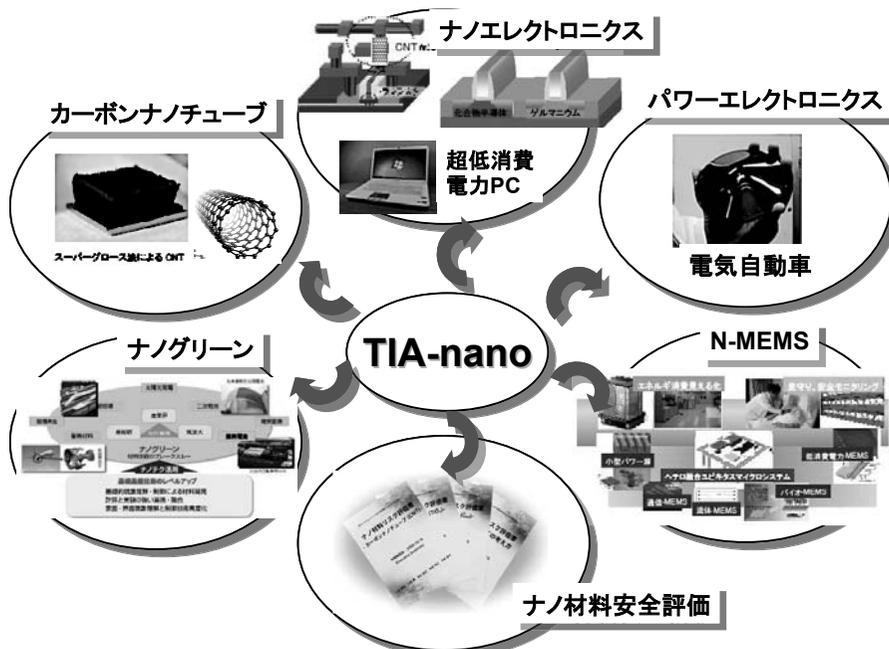
1. ものづくりの強み: 垂直連携、装置・部材ドリブン、評価・計測技術、知的資産蓄積
2. つくばの強み: つくば学園都市における先端研究設備および人材蓄積
3. 公的研究機関の強み: 産学官連携における公的研究機関プラットフォーム



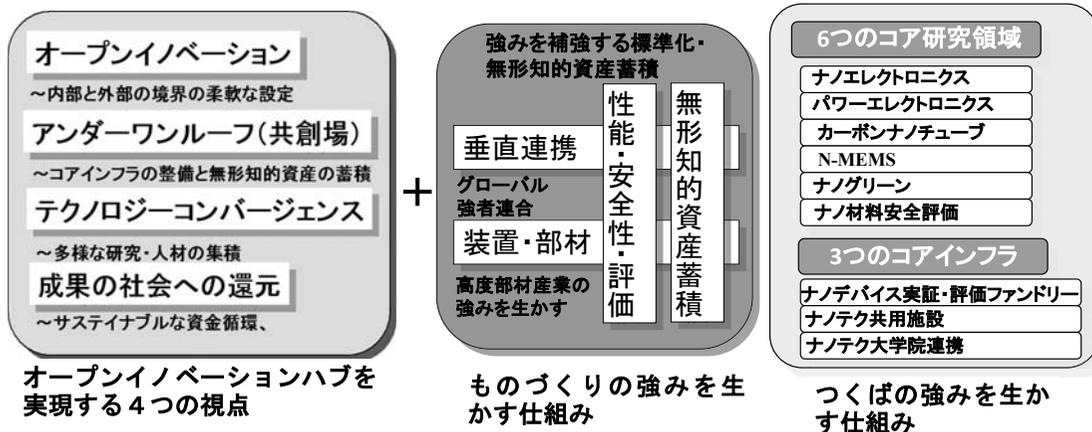
経済産業省・平成20年度産業技術調査委託調査「日本企業の国際競争力位置の定量的調査事業」調査結果(委託先:キメラ総研)・JEITA'出に「情報産業の世界消費見直し」等から取しが作成。

2. Mission ～研究コアの強み

TIA-nanoを中心とした研究コアの強み



2. Mission ~TIA-nanoモデルの提案



公的研究・教育機関をプラットフォームとしたグローバル産学官連携拠点

日本の強みを最大限に生かしたナノテクノロジー拠点を形成し、先端ものづくり国家としてのわが国の繁栄と世界的な課題解決に貢献

45

3. Strategy ~ 主要アクションプラン

1. アンダーワンルーフ(共創場、協創場戦略)

- ・最先端の研究インフラストラクチャーの整備
- ・無形知識資産蓄積制度の確立
- ・オープンイノベーションを実現するユーザーファシリティの整備

2. 自立好循環(持続可能な戦略)

- ・持続可能な資金循環の確立
- ・知的資産の活用、知財スキームの確立
- ・研究から産業化へのシームレスな支援体制の確立

3. Win-Win連携(国内外連携戦略)

- ・分野間技術融合の確立
- ・集中と分散の研究ネットワーク体制の確立

4. 次世代人材育成

- ・世界トップクラス人材の確保と流動性
- ・教育と研究の一体化

46

3. Strategy ~ 共用施設の利用

ナノテク共用施設

外部に開かれた入口から、ドアの中の競争的研究開発領域に入る境界に設けられたプラットフォーム。オープン/セミクローズド領域間の調整(競争と協創【共創】のコーディネート)機能の一部を担う。



47

3. Strategy ~ 知財戦略

「自律・好循環」を実現するために、TIAの研究成果に係る知的財産の取り扱いに関する基本的なポリシーを定める。

1. オープン & フレキシブル

- ・オープンイノベーションの着実な推進とフレキシブルな権利対応。
- ・各技術研究組合等の既存のルールからスタートし、各研究コアで最適解を検討。

2. インテグレーション & パッケージング

- ・TIA研究プログラムで生まれた知財情報を蓄積する仕組み。
- ・個々の知財を組み合わせてパッケージ化してゆく仕組み。

3. サステイナブル & インセンティブ

- ・サステイナブル(自立・好循環)
- ・TIAへの積極的な参加・知財蓄積を促すインセンティブの構築。

48



経済産業省
Ministry of Economy, Trade and Industry



Nanocellulose Forum

ご清聴ありがとうございました

「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～

京都大学 生存圏研究所

矢野 浩之氏

パルプ直接混練法：京都プロセスへの道

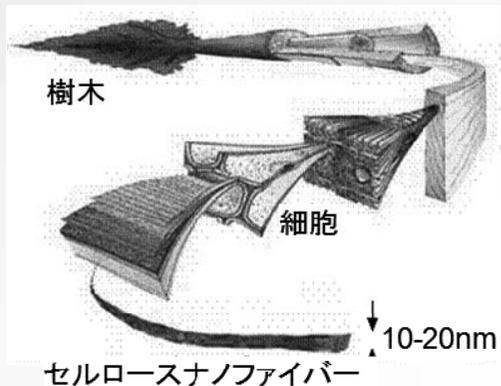
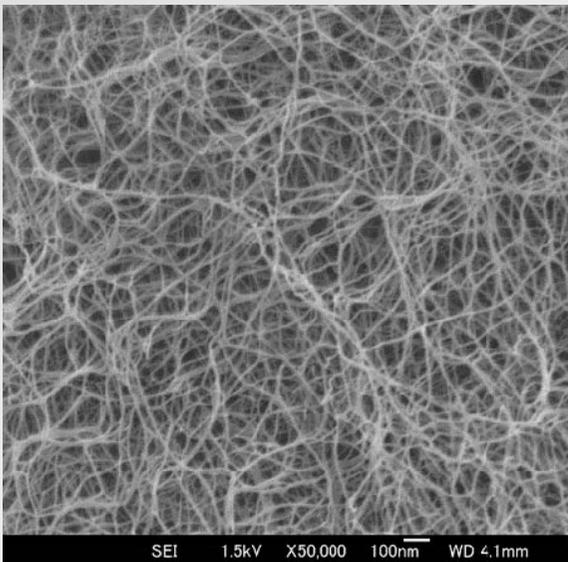
NEDO非可食PJ
高性能リグノセルロースナノファイバーの
一貫製造プロセスと部材化技術開発



平成28年3月22日

1

セルロースナノファイバー



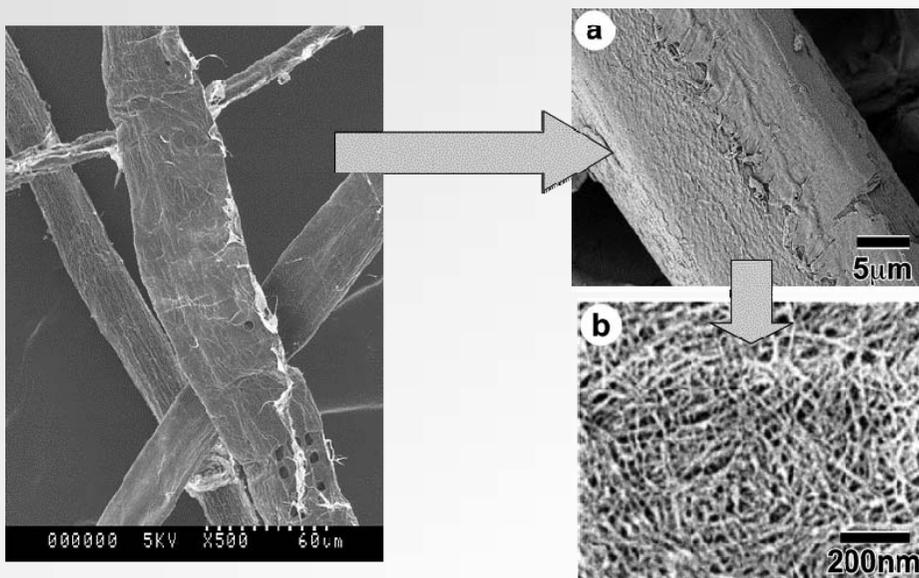
木材細胞壁中のCNF

1兆トンの蓄積！

- 全ての植物細胞の基本骨格ナノファイバー
- 1兆トンの蓄積：持続的再生可能資源

2

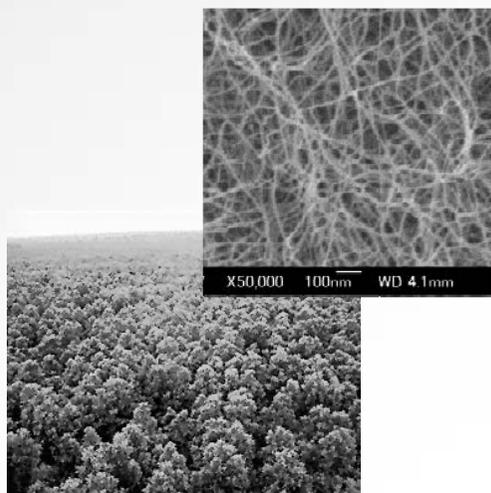
木材繊維（パルプ）の観察



巾15nmの均一ナノファイバー！

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1µm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°C～+200°C
 - 高熱伝導性：ガラス相当



■京大におけるCNF開発研究 H13(2001)～

H13 高強度セルロースナノファイバー材料の開発 (京大・生存研)

(特許:第3641690号, US Patent No. 7378149, EP1469126)

H15 透明セルロースナノファイバー材料の開発 (京大・生存研) (京都大学産学包括的アライアンス)

H15 安価なセルロースナノファイバー製造技術開発(京大・生存研) (特許:第4127316号)

H15.5-19.3 ミクロフィブリル化植物繊維・生分解性プラスチック複合成型物の射出成型

(科学研究費基盤研究B)

H17.9-19.3 セルロースナノファイバー強化ポリ乳酸樹脂材料の実用化開発研究

(経済産業省地域新生コンソーシアム)

H18.8-19.3 セルロースナノファイバーの製造と利用に関する欧米の研究動向調査

(NEDO国際共同研究先導調査)

H18.10-19.2 製紙、化学、部材メーカーによるバイオナノファイバー勉強会開催

((財)化学技術戦略推進機構・勉強会)

H19.5 総合科学技術会議:セルロースナノファイバー供給基盤整備の加速度的推進明記

(イノベーション25会議ロードマップ資料)

H19.8-H20.3 セルロースナノファイバー原料としてのバイオマス資源調査

(NEDO国際共同研究先導調査)

H19.9-H22.3 変性バイオナノファイバーの製造および複合化技術開発

(NEDO大学発事業創出実用化研究開発事業)

H20.12-H21.3 サステナブルバイオによる軽量自動車部材の開発に関する調査

(NEDOエコイノベーション調査事業)

H22.3-H25.3 「セルロースナノファイバー強化による自動車用高機能化グリーン部材の研究開発」

(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)

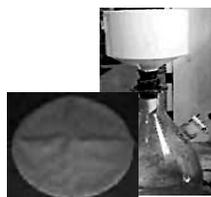
H25.9- 「高機能リグノセルロースナノファイバーの一貫製造プロセスと部材化技術開発」

(NEDO 非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発)

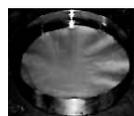
構造用途: 高強度セルロースナノファイバー材料



CNFを水中に分散(0.2%濃度)



減圧濾過してシート化



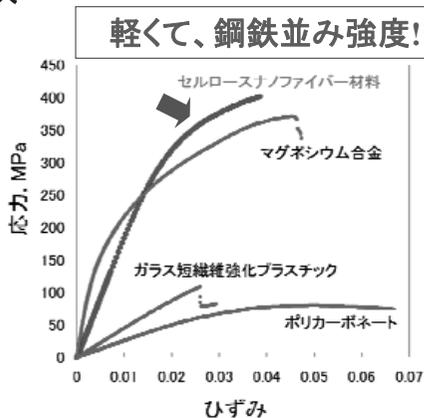
フェノール樹脂注入



熱圧成型

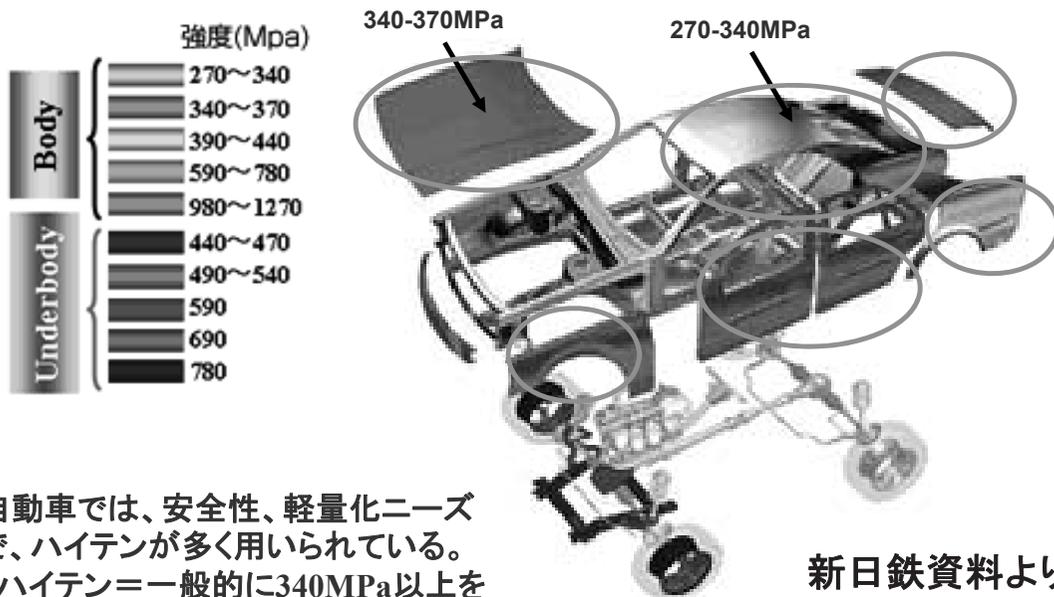


ナノコンポジット



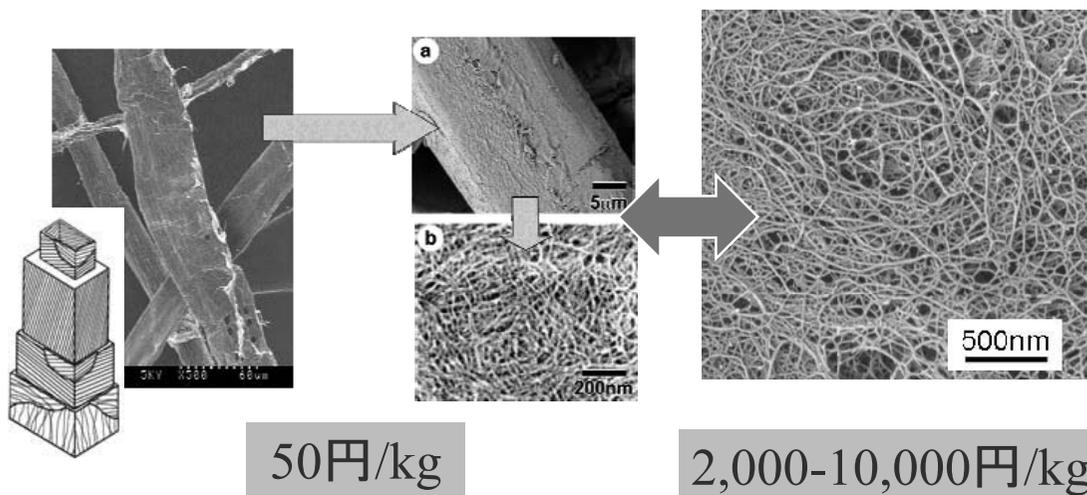
矢野,ナカガイト, 2001

自動車用高強度鋼板(ハイテン)の強度

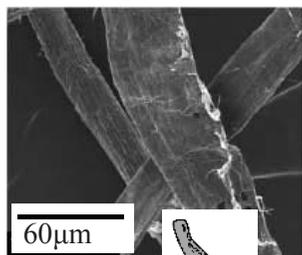


http://www.nsc.co.jp/tech/challenge/transport/car_01.html

実用化に向けて コスト/パフォーマンス



安価な製造技術：混練によるパルプの解繊



パルプ水溶液



Refiner

固形分30%

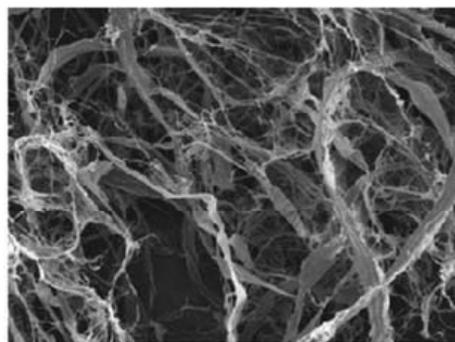


混練機：ラボプラストミル

(60rpm, 20min)

原料：針葉樹クラフトパルプ

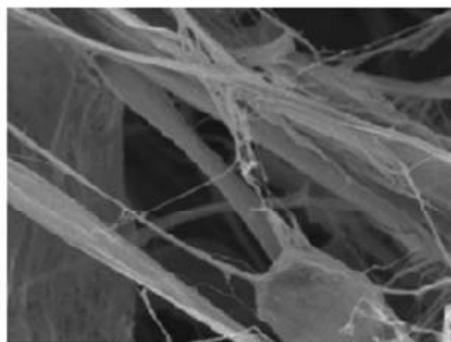
矢野、2003



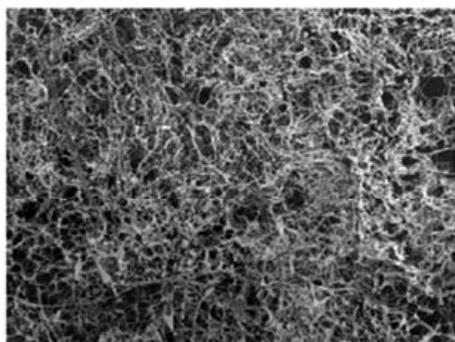
× 200



リファイナー8回処理



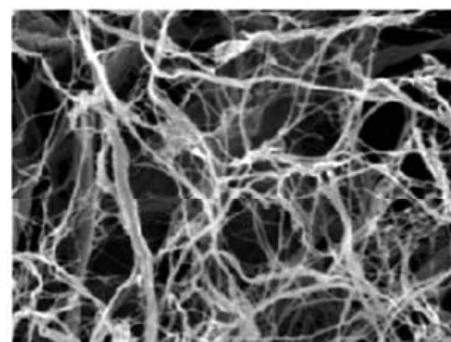
× 2000



× 200

リファイナー処理後、混練

× 2000



矢野、2003

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		7,900	1,948	2,078	103
高密度ポリエチレン	7,660	9,857	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

構造用ナノセルロース材料開発PJ

H17-18 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。

テストプラント建設

H25 経産省
イノベ拠点整備

星光PMC(再委託：
京大生存研)

H25- 新PJ: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

リグニン変性、高耐熱化(PA級)、成形性向
上、国際競争力のあるプロセス開発

スケール
アップ技術
開発

自国バイオマス資源に基づく高付加価値化学品

H17,18年度経済産業省地域新生コンソーシアム

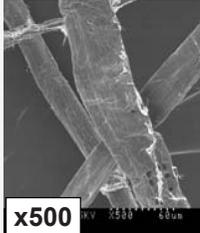
「バイオマスナノファイバーの製造と 高植物度ナノコンポジットの開発」

管理法人 関西ティール・エル・オー株式会社

総括研究代表者 国立大学法人 京都大学 生存圏研究所

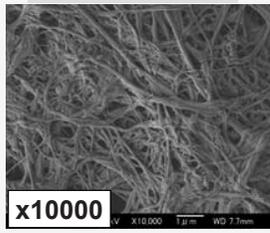
教授 矢野浩之

木材細胞(パルプ)



x500

ナノファイバー化



x10000

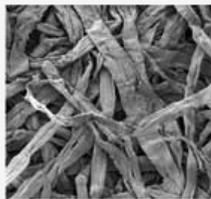


バイオマスナノファイバー:すべての植物細胞の基本骨格物質。軽量・高強度・低熱膨張ナノファイバー

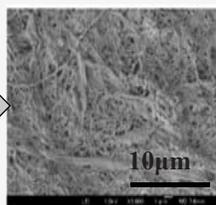
地域コンソーシアムでの開発技術

安価なセルロースナノファイバーの製造

酵素処理ウェットパルプを二軸押出機で混練することで安価なナノファイバー製造を可能に
(400円/kg)
(木村化工機)



原料パルプ



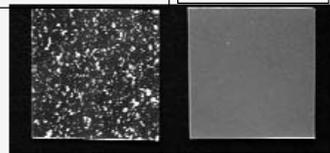
10µm

粉末法: CNF/樹脂粉末混合物の溶融混練

PE, PP, PBS, PLA (京都市産技研)

樹脂ペレット/
ウェットCNF

樹脂粉末/
ウェットCNF



CNF10wt%/LDPE

現行抄紙装置によるCNFシート化を達成



150µm

CNFにポリ乳酸繊維を混合することで、抄紙時の濾水時間を大きく低下(19秒、歩留まり89%)。実機を用いたCNF抄紙で確認(阿波製紙)。

開発技術の特徴と課題

特徴

- 高濃度解繊: 高効率、易脱水性(混練)
- 疎水性樹脂中での均一分散(粉末法)

課題

- 補強性
- 吸湿性

2007.9～2010.3

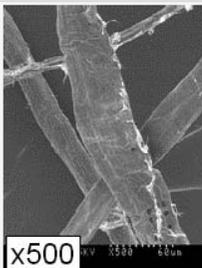
H19-21 NEDO大学発事業創出プロジェクト

「変性バイオナノファイバーの製造および複合化技術開発」

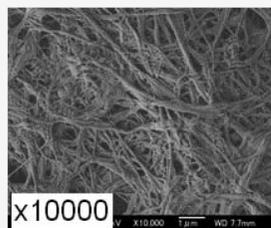
研究開発機関 国立大学法人 京都大学生存圏研究所
京都市産業技術研究所工業技術センター
独立行政法人 産業技術総合研究所

実用化事業者 王子製紙株式会社、日本製紙株式会社、三菱化学株式会社、
住友ゴム工業株式会社、DIC株式会社

木材細胞(パルプ)



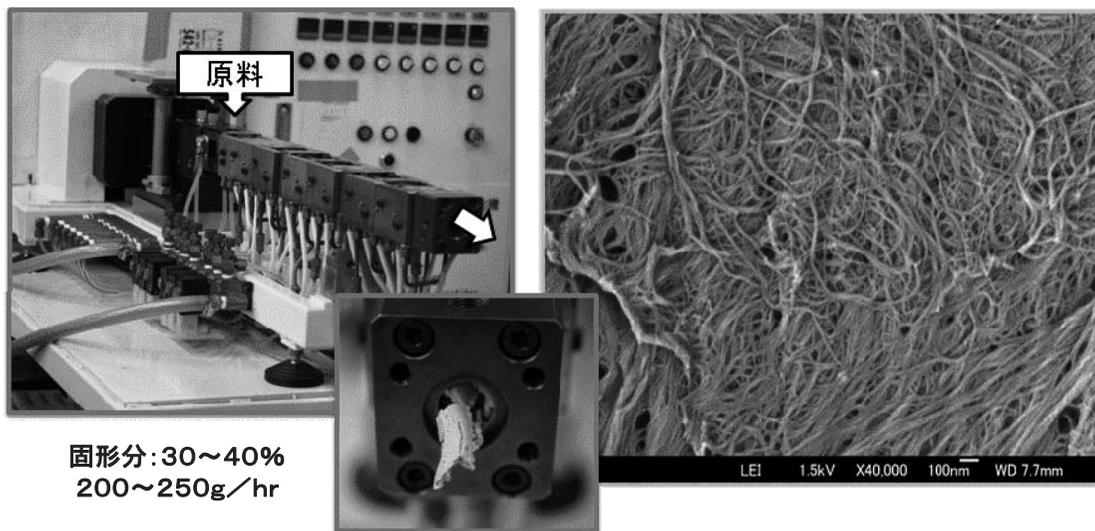
ナノファイバー化



バイオナノファイバー:すべての植物細胞の基本骨格物質。軽量・高強度・低熱膨張ナノファイバー

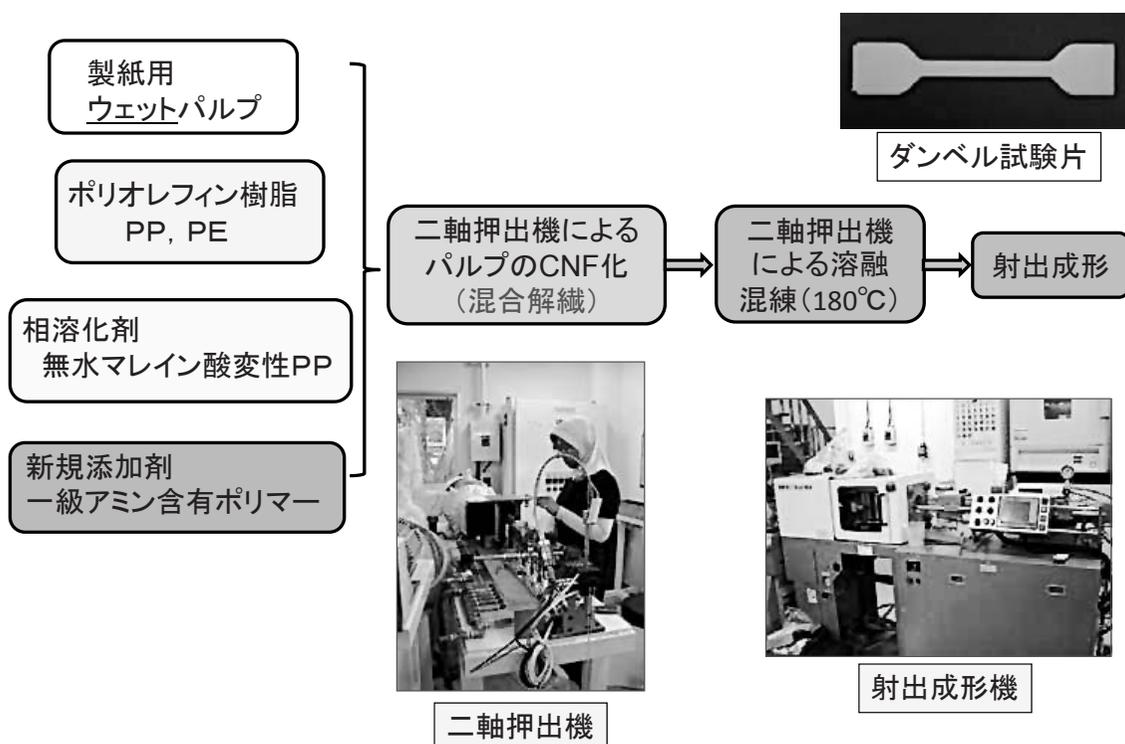
①変性CNFおよびCNF製造技術の開発

二軸押出機を用いたパルプのナノ解繊において、パルプのカチオン・アニオン変性方法並びに高速解繊方法(高せん断速度処理)といった新しい変性CNF製造技術を開発。



スケールアップテスト: 二軸混練機 (44mmφ、L/D:45)
生産量: 20-30kg/hr(固形分換算)、電気量: 0.6-1.1kw/kg

CNF強化PP/PEコンパウンド製造

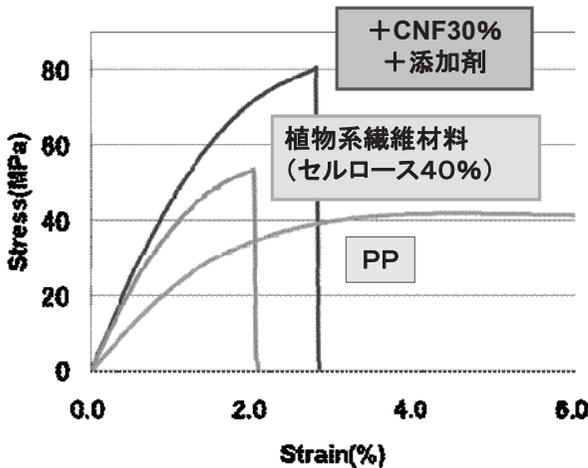


②PP樹脂用変性CNF組成物の開発

二軸押出機による解繊+粉末法+界面制御用添加剤の開発

CNFを30wt%添加したPP樹脂射出成形体でヤング率:4.7GPa, 引張強度:80MPa、熱変形温度(1.82MPa):140°C、線熱膨張係数:28ppm/k (23°C~100°C)を達成。

同程度の密度で比較したガラス短繊維補強PP材料(20%GF)に匹敵。



CNF強化PP樹脂の線膨張係数 (23°C~100°C)

材料	密度(g/cm ³)	CTE(ppm/K)
ポリプロピレン	0.91	129.7
CNF30%+添加剤+PP	1.09	27.5
植物系繊維強化樹脂(セルロース40%)	1.07	38.3
ガラスファイバー強化PP(ガラスファイバー20%)	1.07	22.9

CNF強化PP樹脂の引張試験

開発技術の特徴と課題

特徴

- CNF-MAPP-PP/ PE間を繋ぐ添加剤の開発

課題

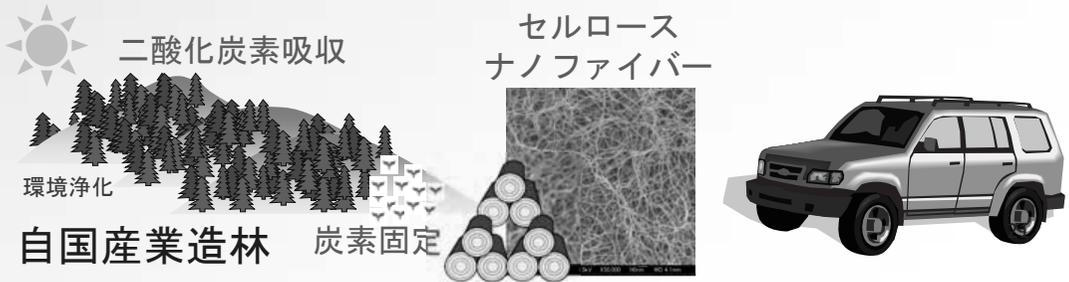
- ウェットプロセス
- 補強性
- 吸湿性

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

プロジェクトメンバー: 京都大学生存研に集中研

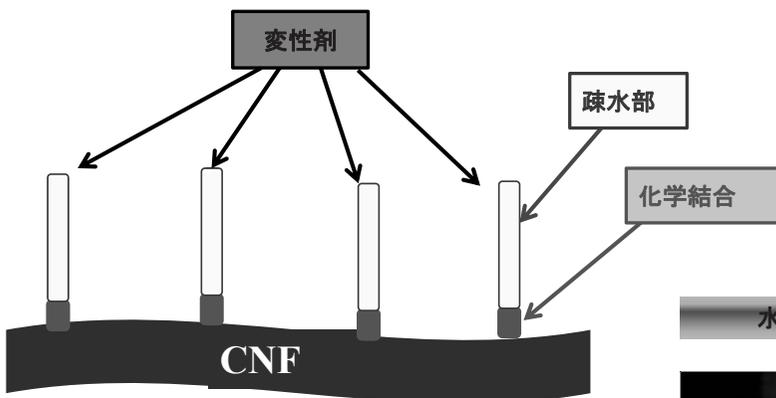
京都大学、京都市、王子製紙(株)、三菱化学(株)、DIC(株)

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



CNFの疎水変性

変性剤によりCNFの表面改質を行うことで疎水化



水30mgを滴下10秒後

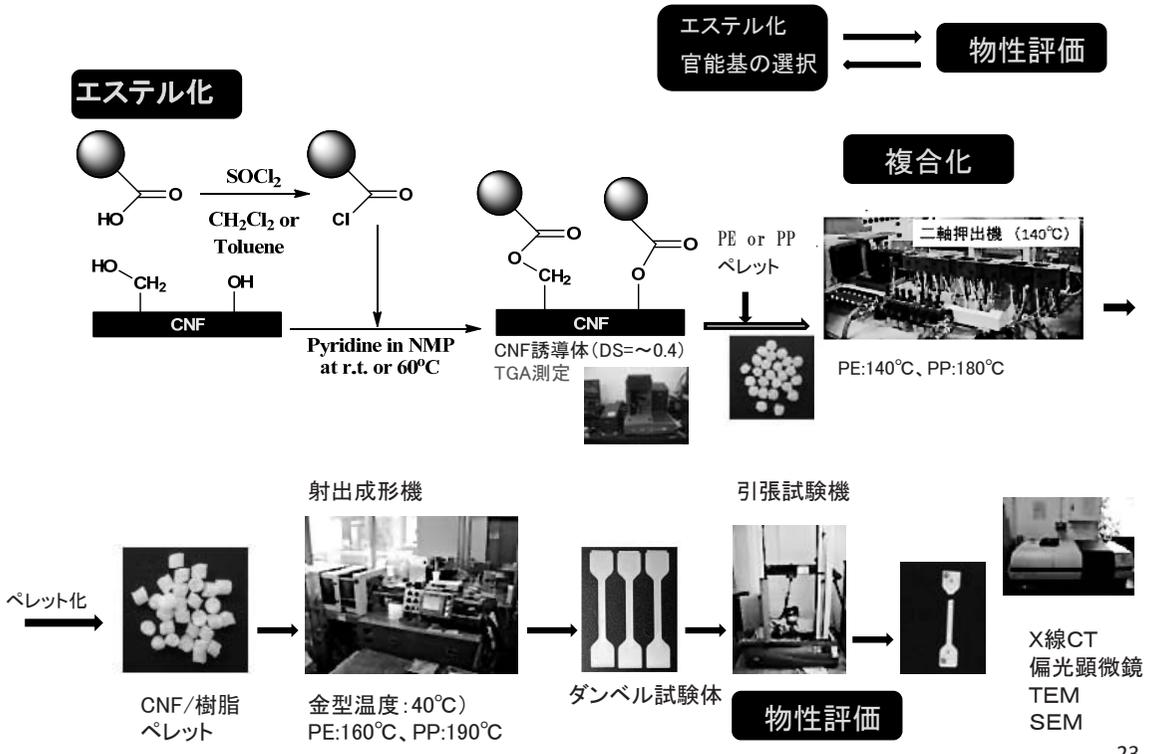


疎水変性CNFを樹脂に混ぜ込んだ
変性CNF強化樹脂複合体を作成

CNFシート
(無処理)

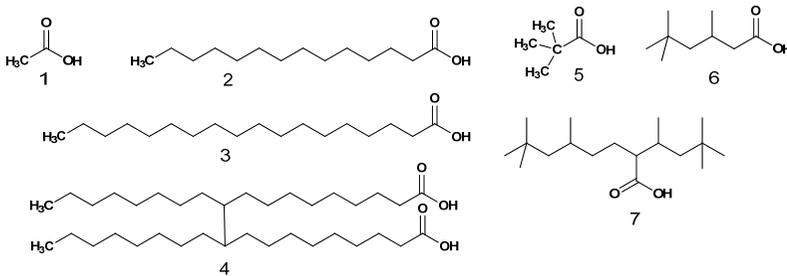
疎水変性
CNFシート

CNFのエステル化と複合化と物性評価

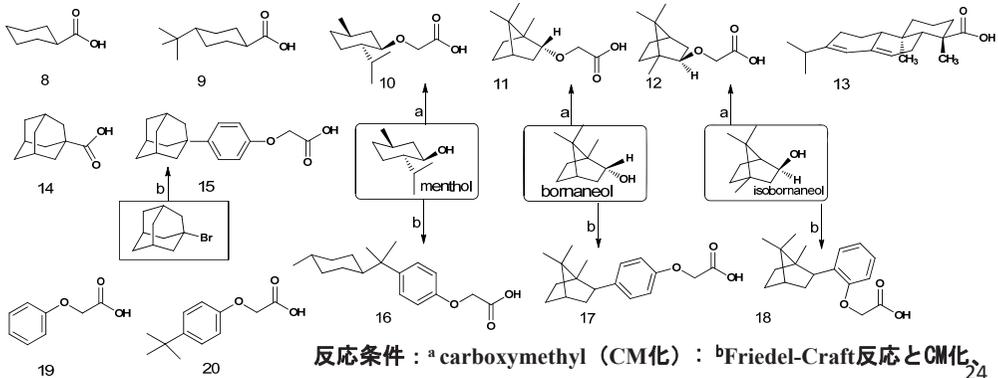


CNFの疎水化(エステル化)に用いたカルボン酸(PPとPE用)

鎖状脂肪族カルボン酸

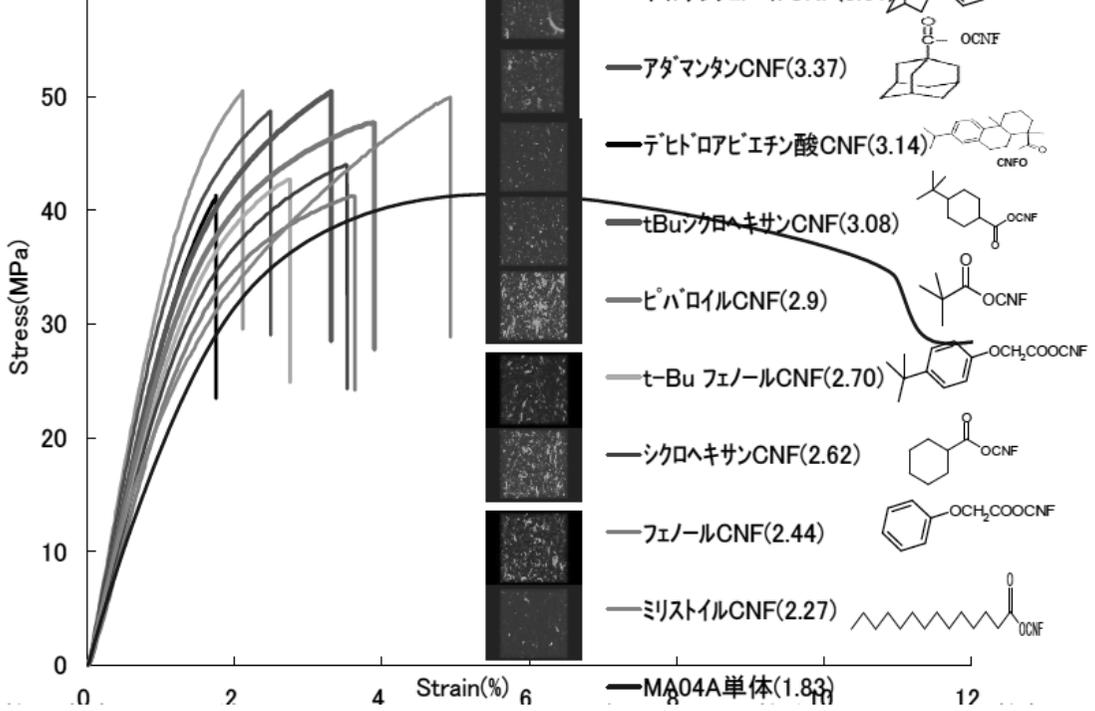


環状脂肪族カルボン酸

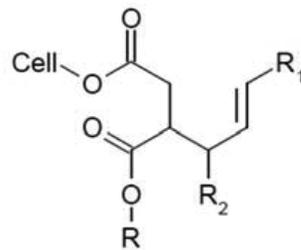
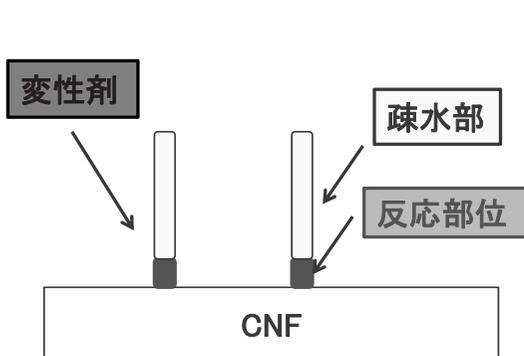


化学修飾CNF/PP

分散性と弾性率



変性剤:ASAによるCNFの改質

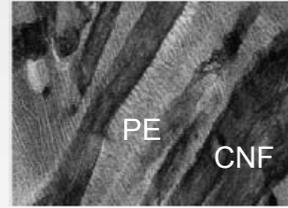


ASA:
Alkenyl Succinic Anhydride

ここまで来たナノセルロース材料 3つのブレークスルー

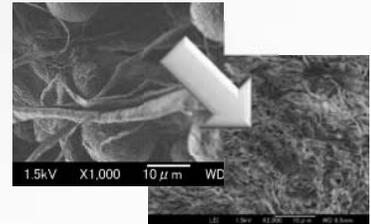
1. 高補強率

ナノ構造を精密制御する高補強性化学変性・複合化技術を開発。⇒ ASA変性



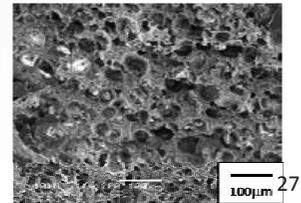
2. 高生産性(ドライプロセス)

パルプをPE・PP樹脂との熔融混練時にナノ化し高機能ナノフィラーとする、セルロースナノ材料製造法を開発。



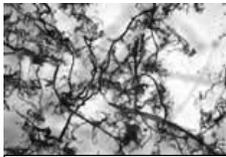
3. 軽量化 -微細発泡-

変性CNFの補強効果・気泡微細化効果により、軽量で高弾性、高強度な微細発泡体を開発。



変性パルプを用いたドライブレンドによる CNF強化樹脂材料製造プロセスを開発！

ドライプロセス



ASA変性パルプ



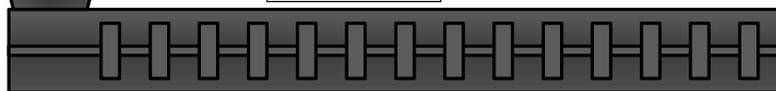
PP・PE
粉末・ペレット



添加剤



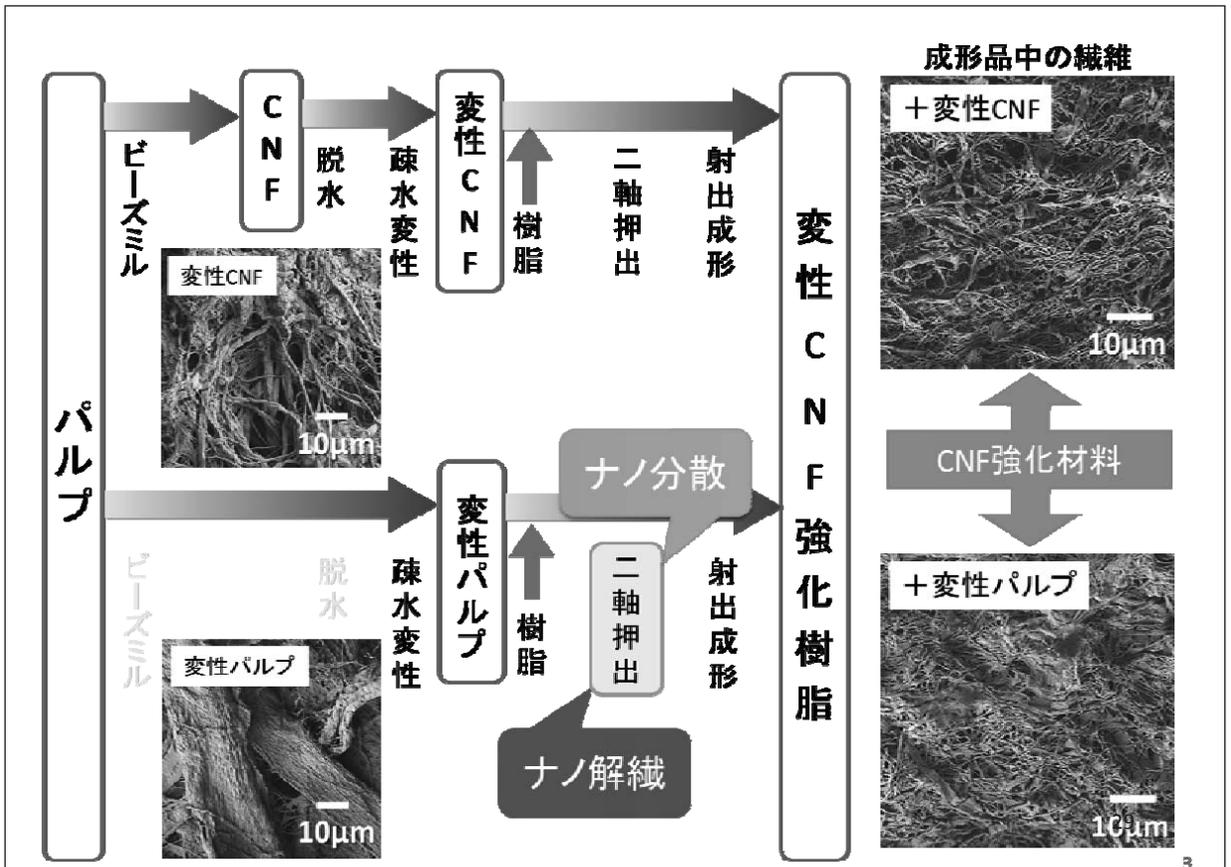
二軸押出機



変性CNF強化樹脂ペレット

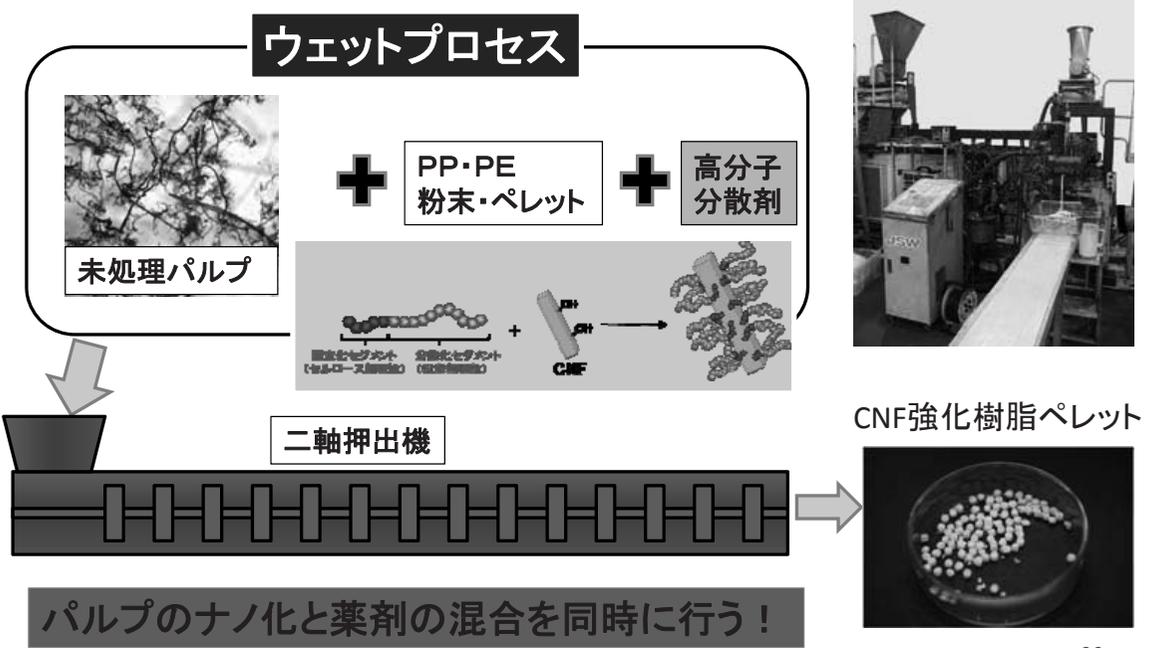


乾燥パルプのナノ化と薬剤の混合を同時に行う！



3

CNF強化樹脂材料用分散剤の開発



30

開発技術の特徴と課題

特徴

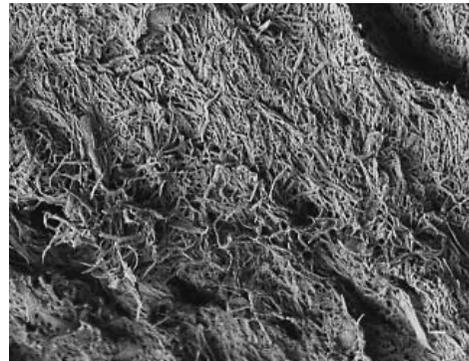
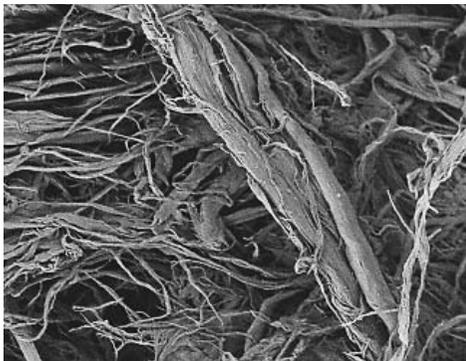
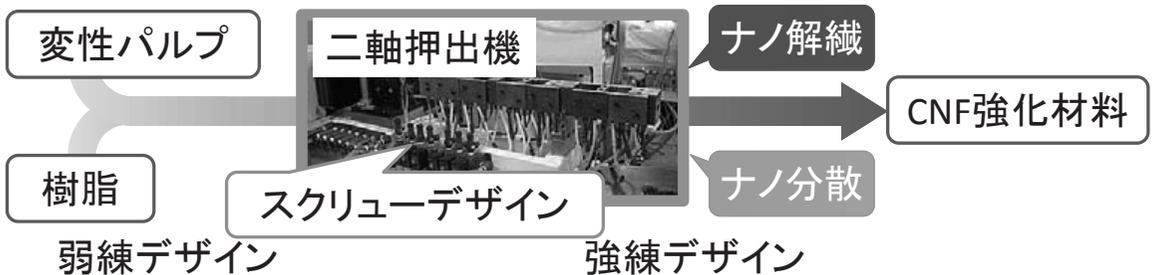
- 変性ドライパルプの混練解繊(ドライプロセス)
- 未処理CNF/樹脂の界面制御(高分子分散剤)

課題

- 耐熱性
- 変性・薬剤コスト

耐熱性向上の必要性

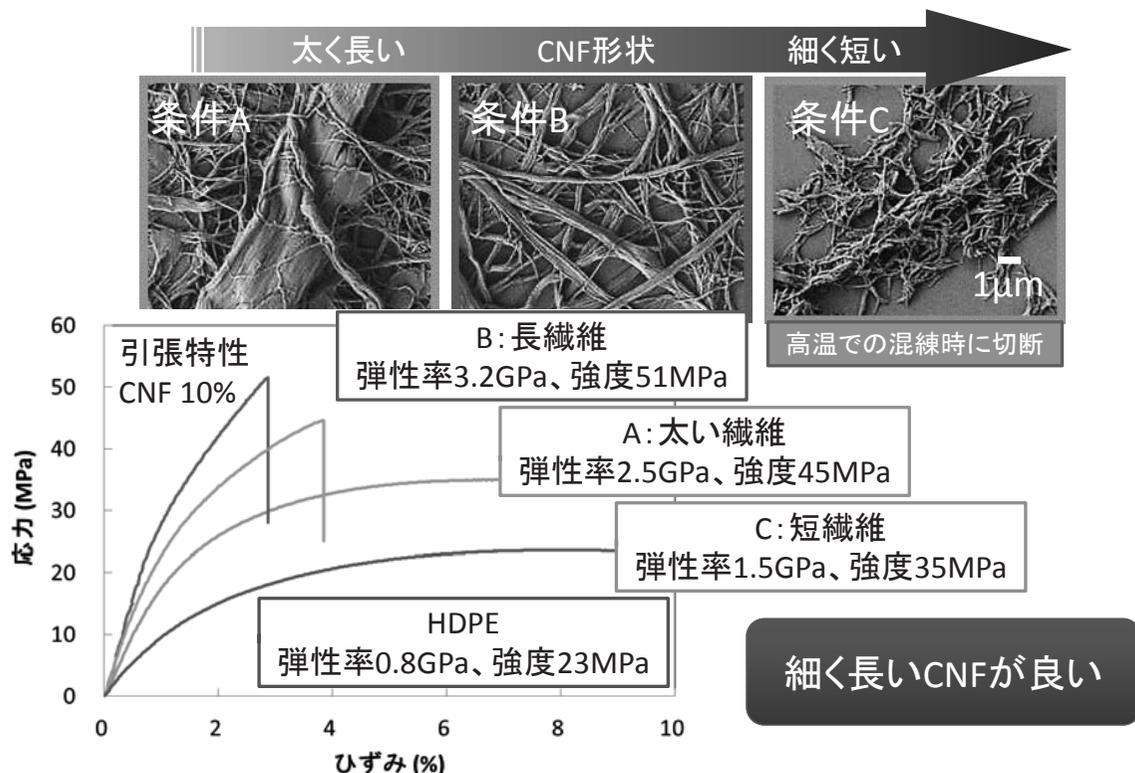
二軸押出機でのナノ解繊 —スクリューデザイン—



1μm

強練デザインによりナノ解繊促進

CNF形状と引張特性



33

構造用途における課題

パルプの解繊性、CNFの耐熱性の向上

- 解繊性の向上→比表面積の増大→補強性の向上
- 耐熱性の向上→解繊性の向上および信頼性の向上

34

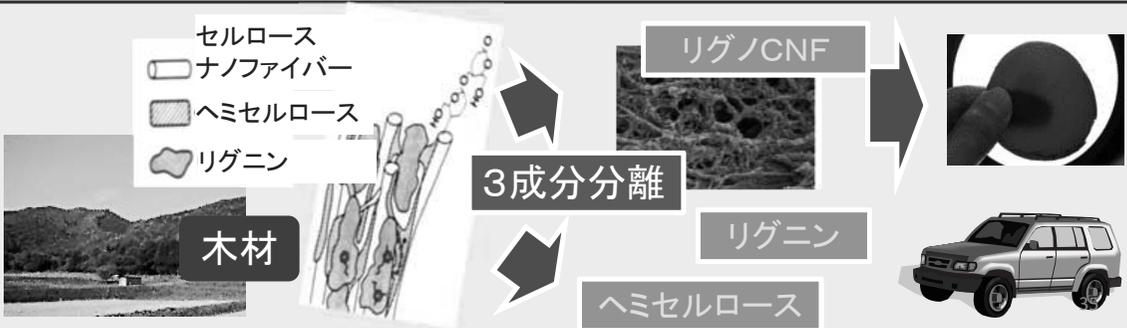
2013.9～

現プロジェクト:原料・成分分離から高性能リグノCNF開発にチャレンジ

研究開発プロジェクト:非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発
研究開発項目②「木質系バイオマスから化学品までの一貫製造プロセスの開発」

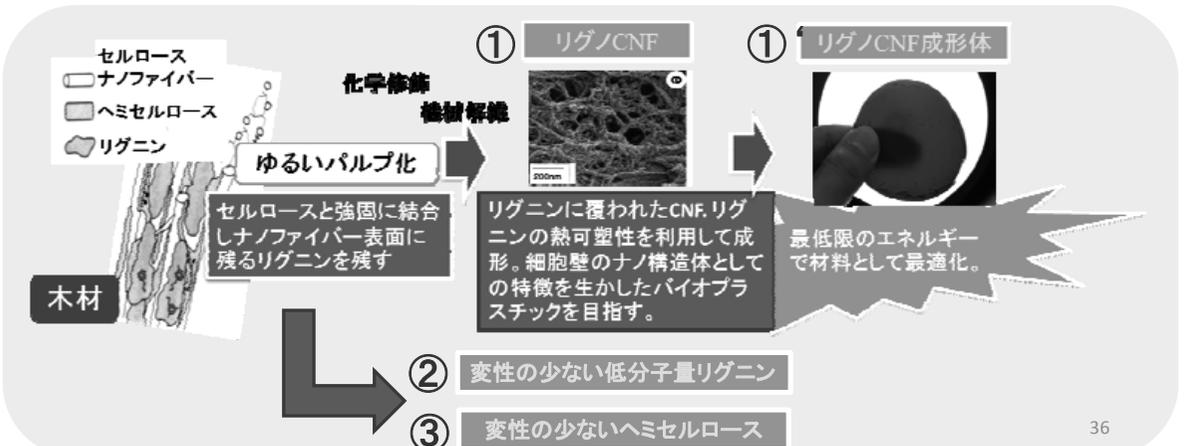
高機能リグノセルロースナノファイバーの 一貫製造プロセスと部材化技術開発

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



3成分分離・一貫製造プロセスで目指すもの

1. 次世代CNF(リグノセルロースナノファイバー):高分散、高強度、高耐熱
 - ・細胞壁中での構造を保って取り出したリグノCNFを化学変性。
 - ・複合樹脂の応用範囲拡大、高補強率、信頼性向上。
2. 変性の少ないヘミセルロース、リグニン: 構造既知、高付加価値
 - ・工業利用に向けた緻密な分子設計、制御が容易。
 - ・リグニン: 樹脂材料、等。ヘミセルロース: 高収率フルフラール
3. オールジャパン体制での一貫製造プロセス開発: コスト競争力の強化



従来型CNFとリグノCNFの違い

従来型CNF

従来型のCNFは、紙用に作られたパルプを用いて製造している。このため、セルロース純度を高める過程でセルロースナノファイバーを傷めており、それが耐熱性低下の要因となっている。また、純度が高まることで、化学反応性も低下している。

高エネルギーを要する物理処理(超高压水流・磨砕)により解繊



リグノCNF

CNFに強く結合したリグニン成分は残し、パルプに多様な化学反応性と耐熱性、解繊性を付与。

セルロースより耐熱性が高い変性リグニンを残しているため、従来型よりも耐熱性が高く、高温域での成形が可能。

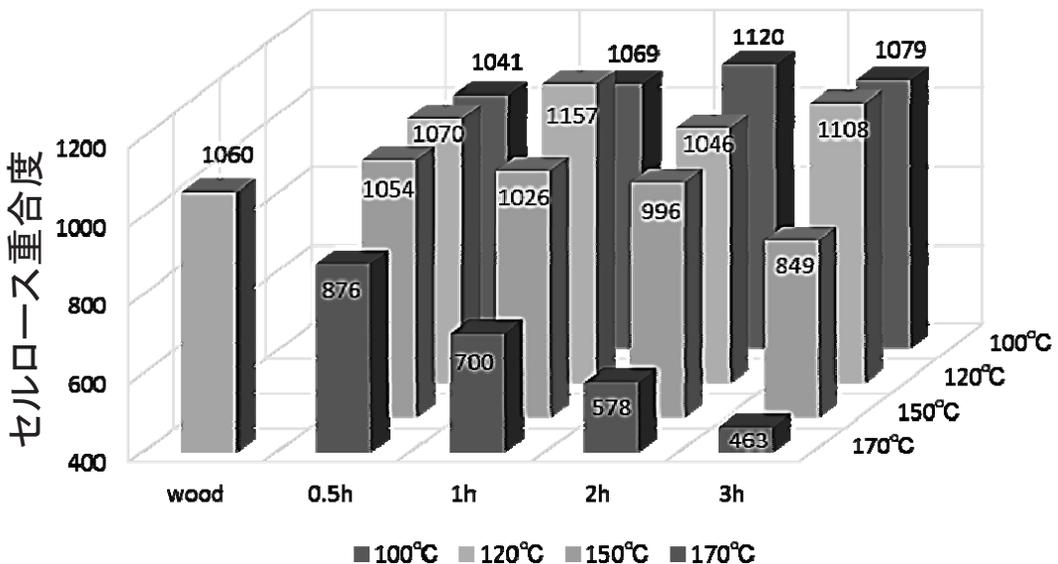
リグノCNFは、構造用セルロースナノファイバーに特化して製造するもので、解繊性、耐熱性、化学反応性の観点から、原料・成分分離・化学変性・樹脂複合化の一連のプロセスを俯瞰し、最適化を図ることで、高性能・高信頼性の次世代CNF開発を目指している。

化学処理により解繊が効率的に進む



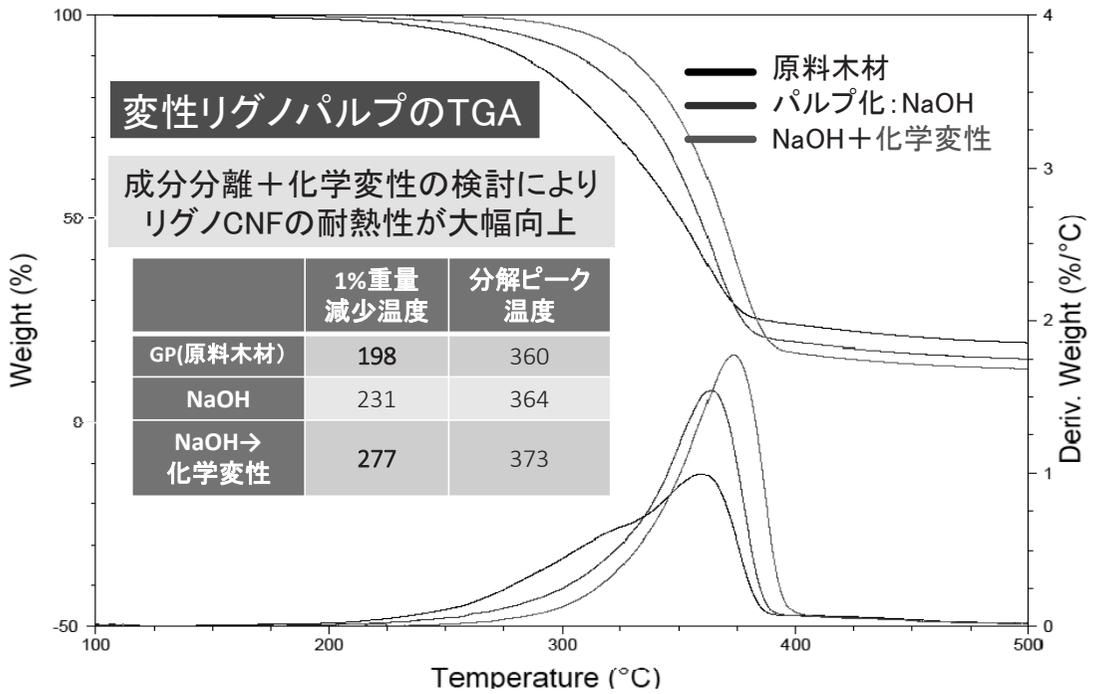
成分分離条件(クラフトパルプ法)と重合度(粘度法)

液比20、0.8M NaOH+0.2M Na₂S



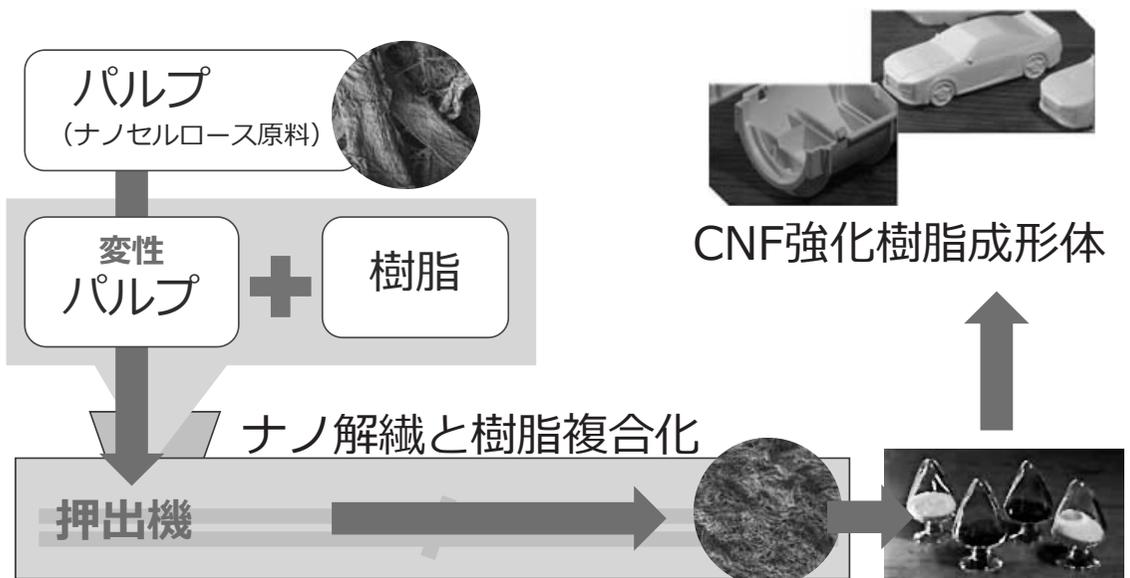
150°C、2時間以降、セルロース重合度が顕著に低下

成分分離 + 化学変性による耐熱性向上

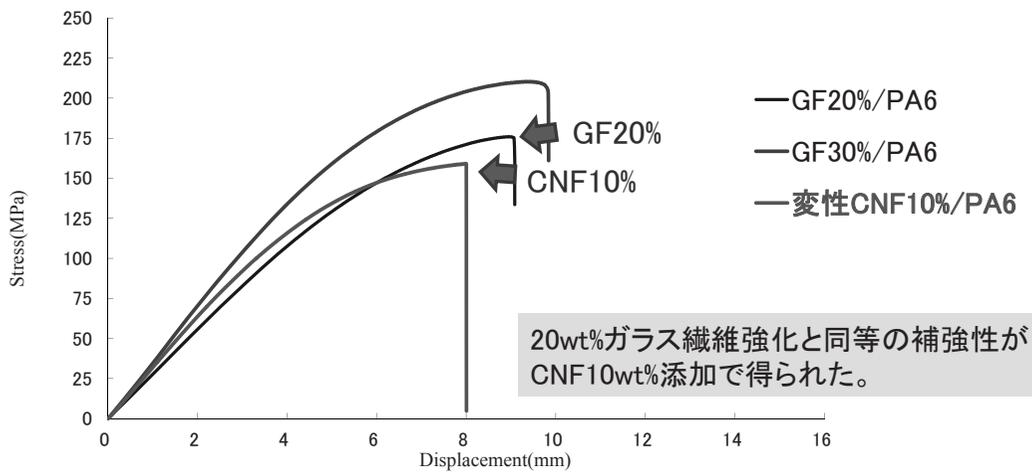


『パルプ直接混練法』 “京都プロセス”

繊維のナノ化と高融点樹脂への均一分散を同時に達成。

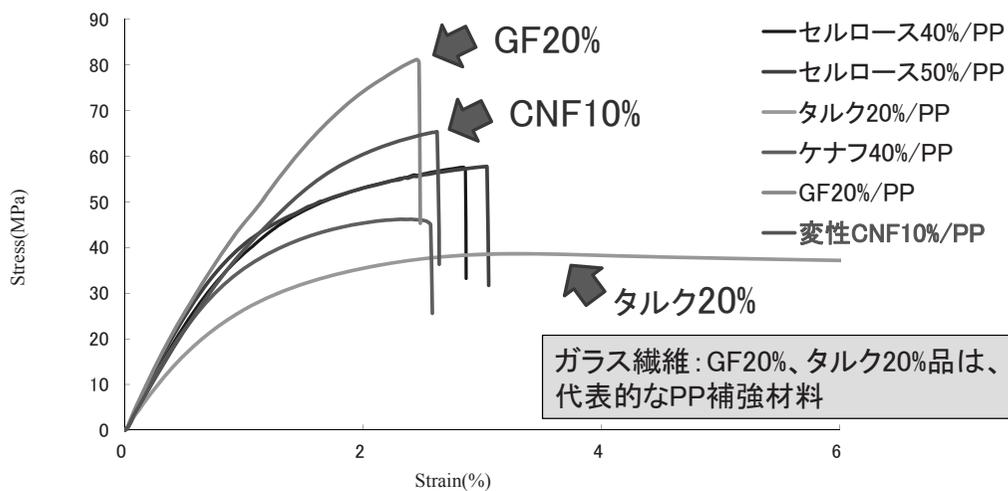


市販繊維強化材料(PA系)との比較



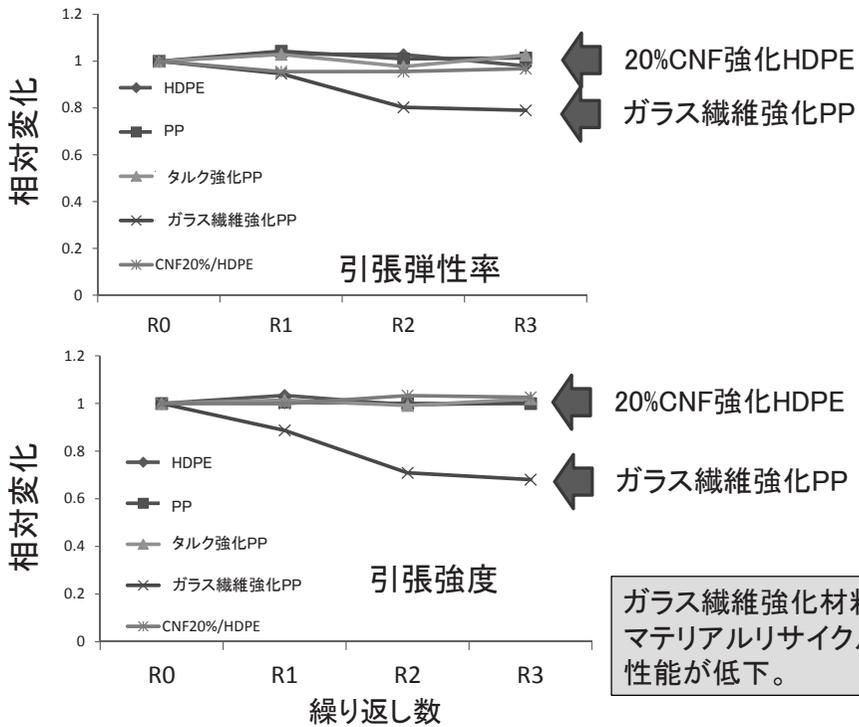
曲げ特性	GF20%/PA6	GF30%/PA6	CNF10%/PA6
弾性率 (GPa)	4.70	5.92	5.30
強度 (MPa)	175.7	210.8	160.0
伸び率 (%)	9.20	9.53	8.00

市販繊維・粒子強化材料(PP系)との比較



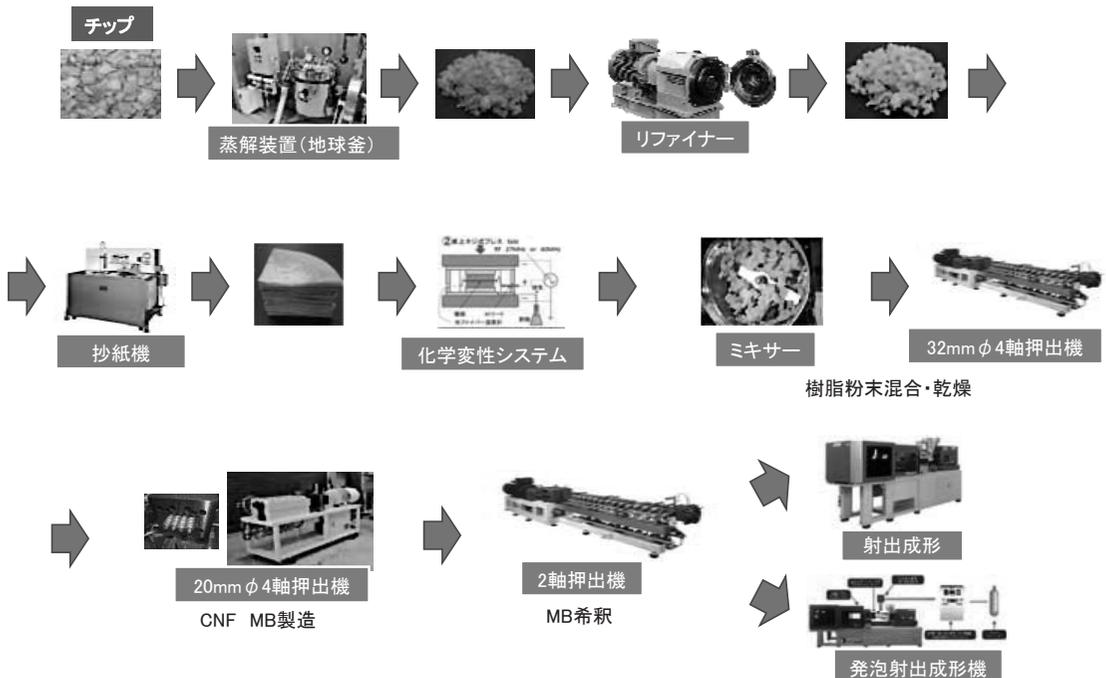
引張特性	セルローズ40%/PP	セルローズ50%/PP	タルク20%/PP	ケナフ40%/PP	GF20%/PP	CNF10%/PP
弾性率 (GPa)	4.47	4.70	2.75	4.30	5.71	4.36
強度 (MPa)	57.5	57.0	38.7	46.1	81.7	65.3
伸び率 (%)	2.94	2.87	61.39	2.46	2.40	2.66

リサイクル性評価：成形→粉砕→成形



日産50kgのシステム構築に向けて

乾燥シート化法を核としたCNF強化材料製造システム



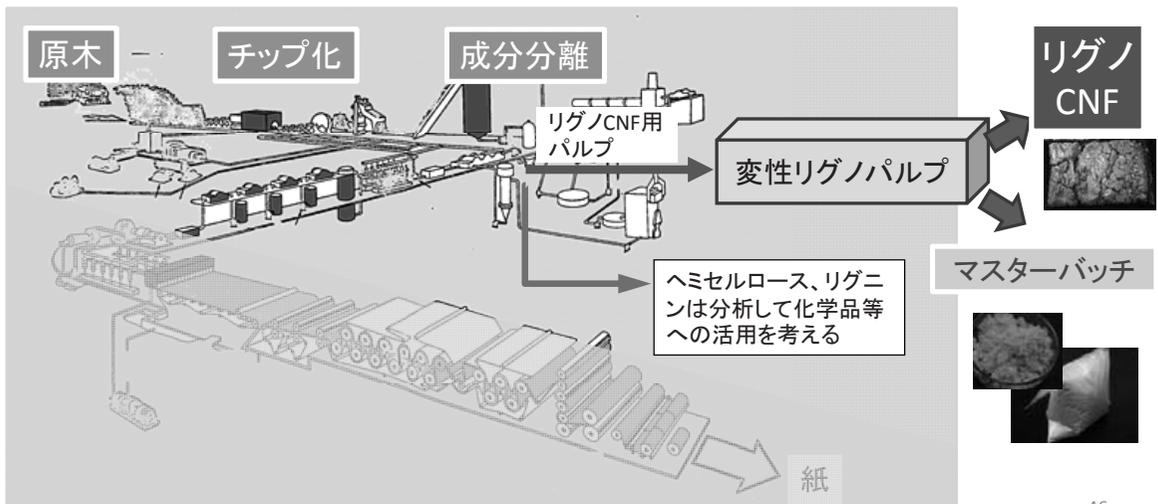
京大生存研のテストプラント

最大製造能力: 5ton/year



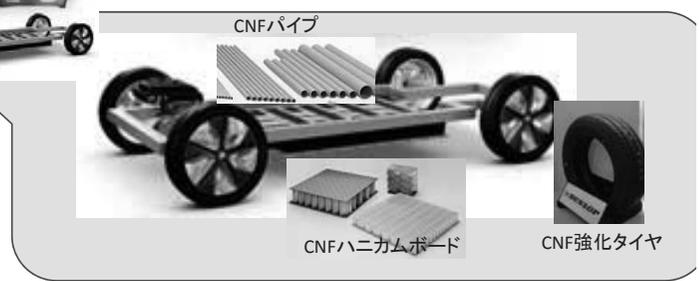
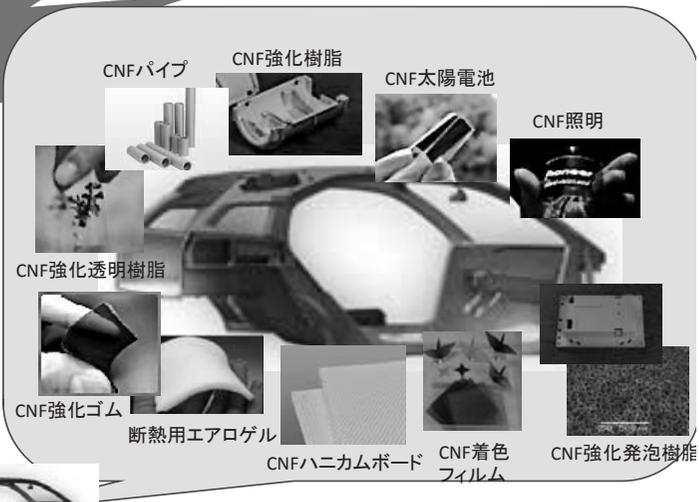
リグノCNF一貫製造プロセス

- 成分分離はパルプ化設備を利用することで設備投資抑制
- 既存のパルプ化設備の改造とリグノCNF製造設備の新設: リグノCNFの一貫製造
- 製紙工場の利点(原料、立地、水、現有設備)を十分に生かす
- 紙製造も並行して可能



木の国ニッポンの車

発進！



本研究の一部は経済産業省地域新生コンソーシアム、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構、大学発事業創出プロジェクト、グリーン・サステナブルケミカル基盤技術開発および非可食性植物由来化学品製造プロセス技術開発の支援により行われました。記して謝意を表します。

「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～

(地独) 京都市産業技術研究所

仙波 健氏



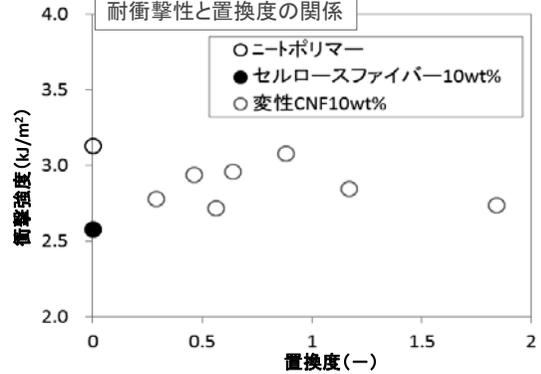
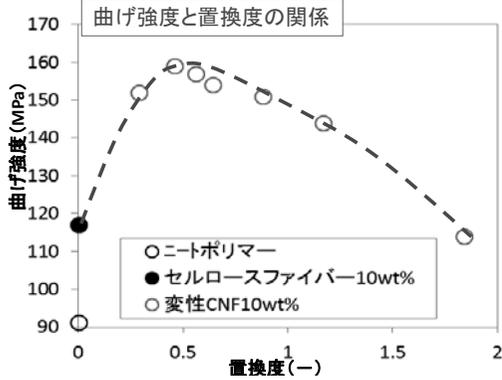
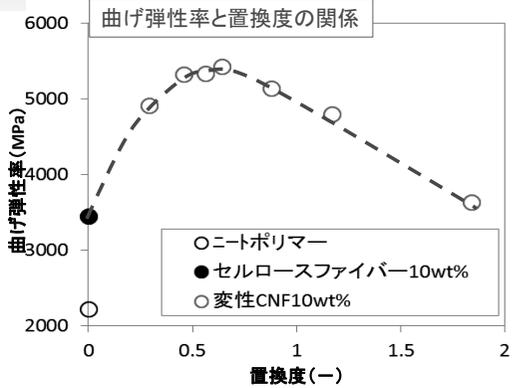
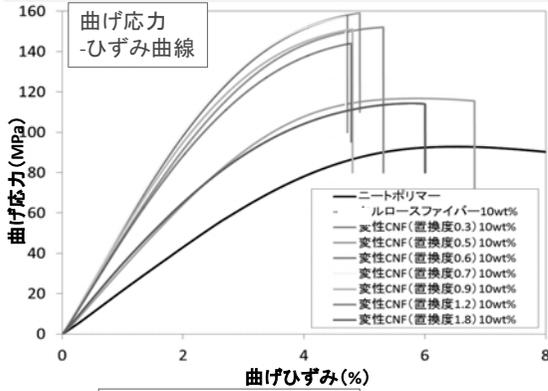
(地独)京都市産業技術研究所
 仙波 健

様々な樹脂材料への適用

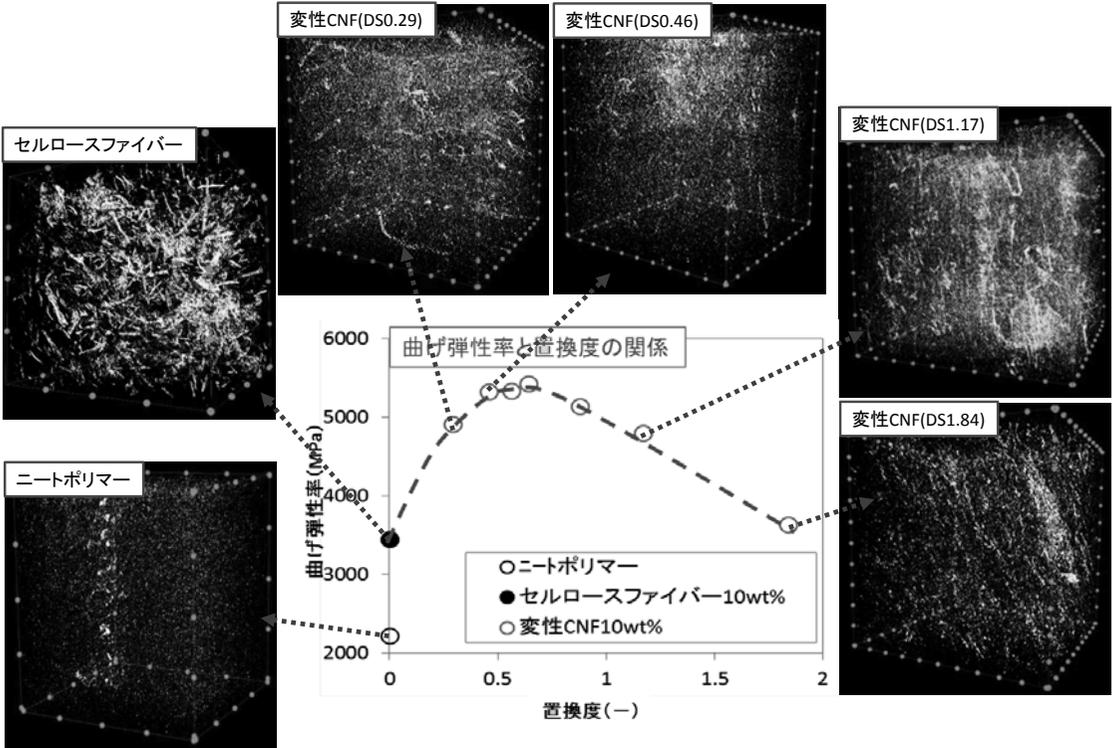
ポリマー名称	ポリアミド6		ポリアミド12		ポリ乳酸	ポリアセタール
ポリマー略称	PA6		PA12		PLA	POM
構造						
SP値	12.2		12.1		12.1	11.1
融点(°C)	225		175		170	166
ポリマー名称	ポリブチレンテレフタレート		ABS樹脂		ポリスチレン	マレイン酸変性ポリプロピレン
ポリマー略称	PBT		ABS		PS	MAPP
構造						
SP値	10		9.0-9.6		8.9	8.2
融点(°C)	222		なし:加工設定温度200°C			161
ポリマー名称	ポリプロピレン	ポリエチレン	ポリマー			
ポリマー略称	PP	PE	変性セルロース			
構造						
SP値	8.1	8.0				
融点(°C)	165	129				
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)	-					

加工温度は、融点+30°C程度となる。

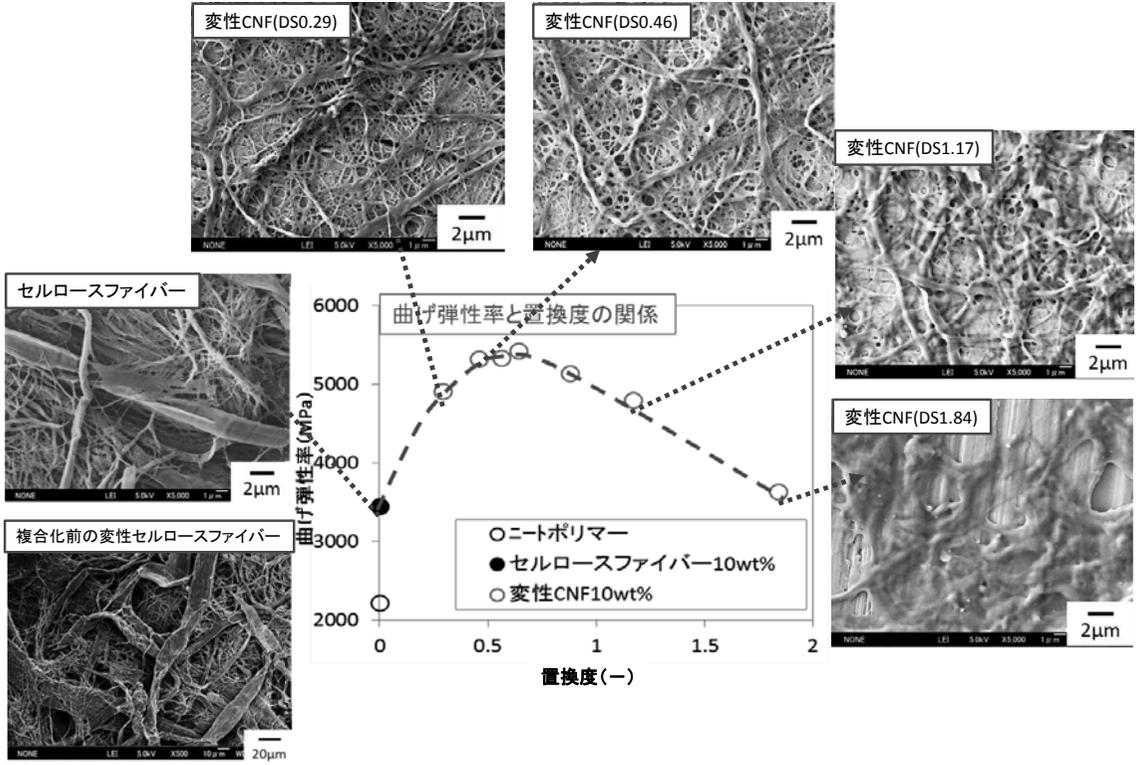
変性CNF強化PA6複合材料の特性 1 変性度合(置換度)が力学的特性に及ぼす影響



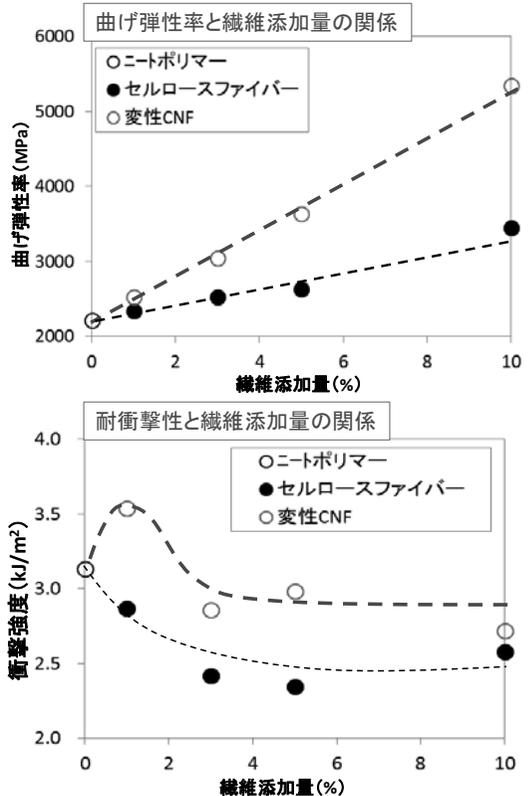
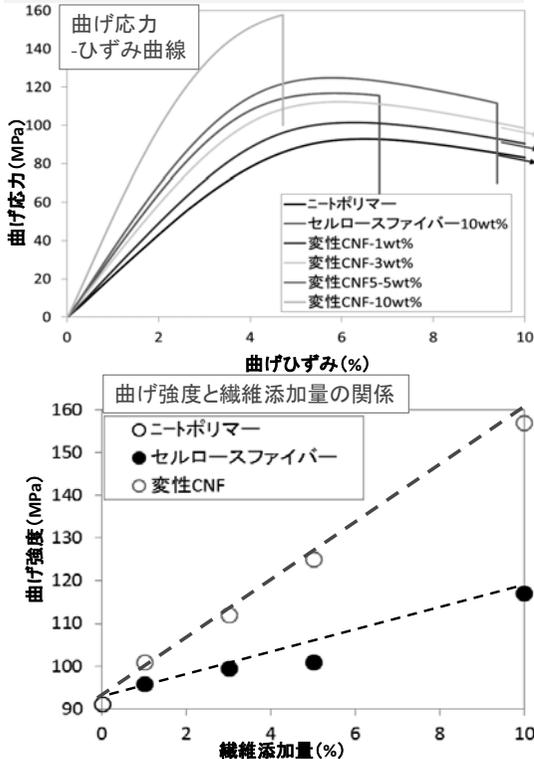
置換度によるPA6マトリクス内のセルローズファイバーのモルフォロジー変化-XCT(1mm角)



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

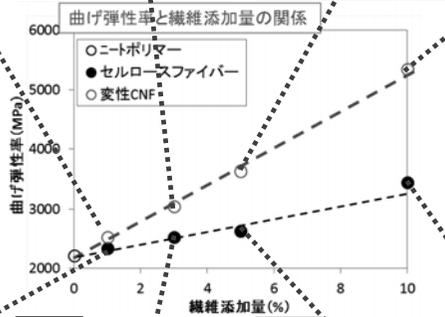
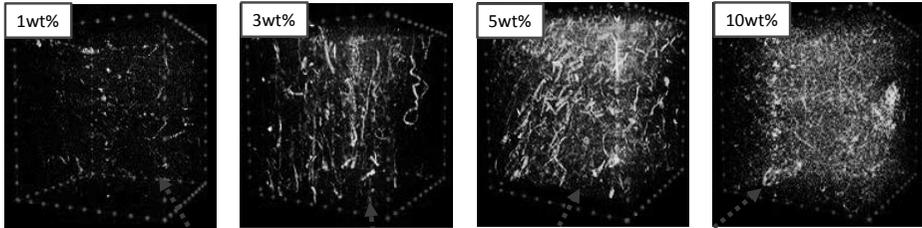


変性CNF強化PA6複合材料の特性 2
繊維添加量が力学的特性に及ぼす影響

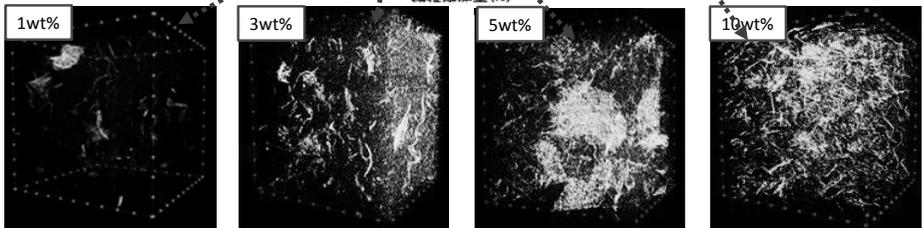


PA6に分散した繊維添加量の異なるセルロースファイバーの観察写真-XCT(1mm角)

変性

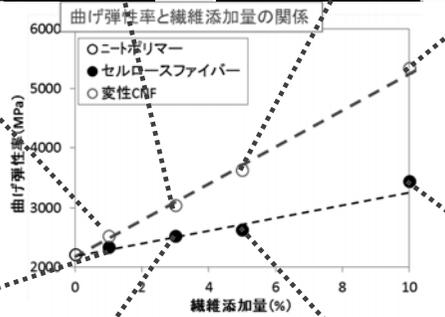
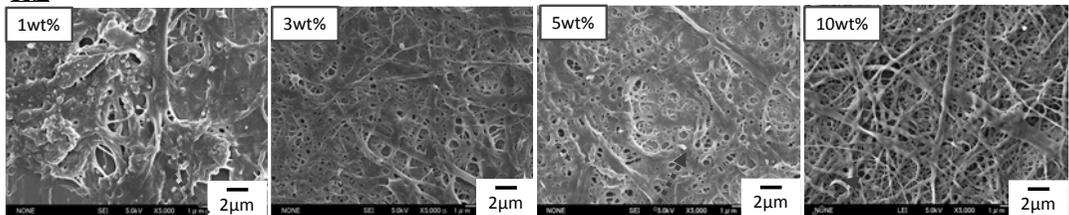


未処理

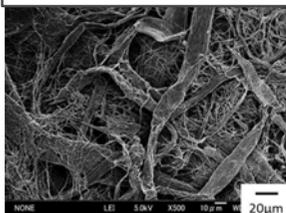


PA6に分散した繊維添加量の異なるセルロースファイバーの観察写真-PA6を溶媒抽出後に残ったファイバーを観察

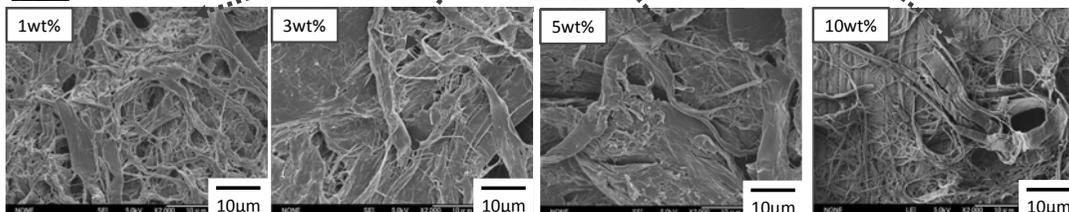
変性



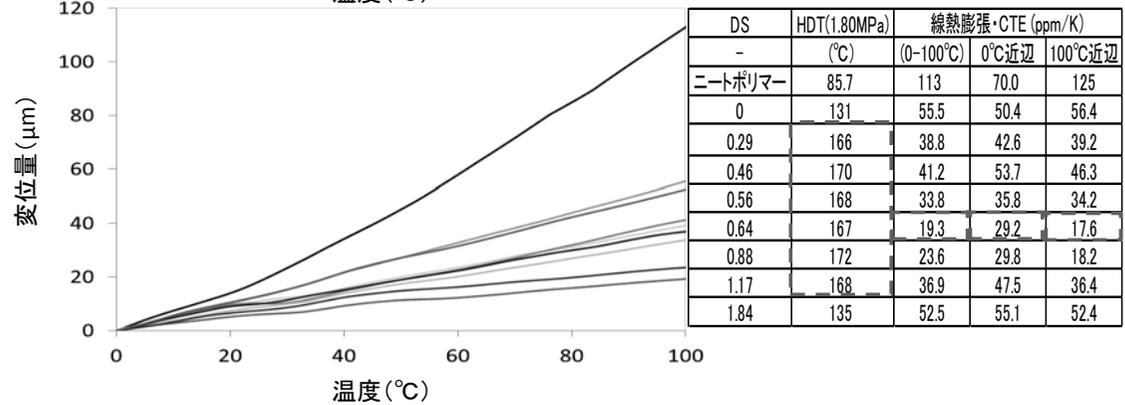
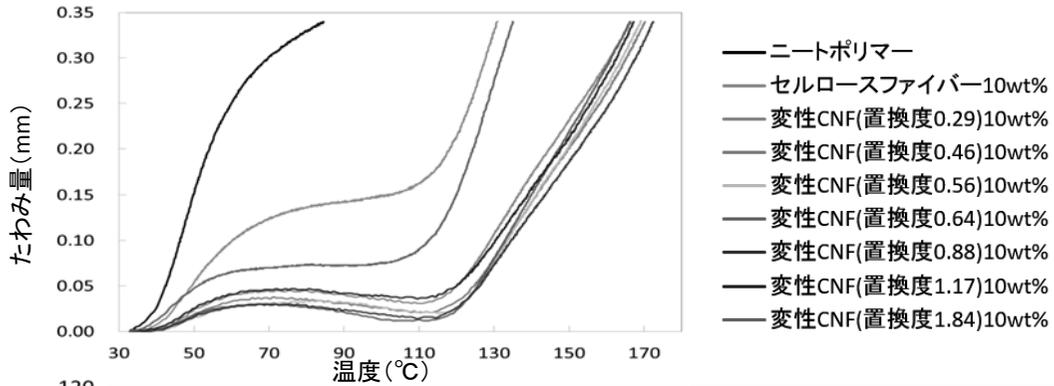
複合化前の変性セルロースファイバー



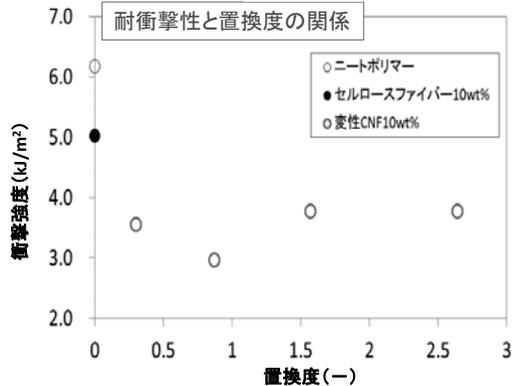
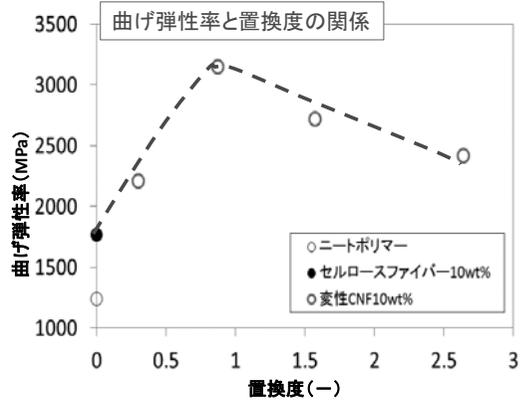
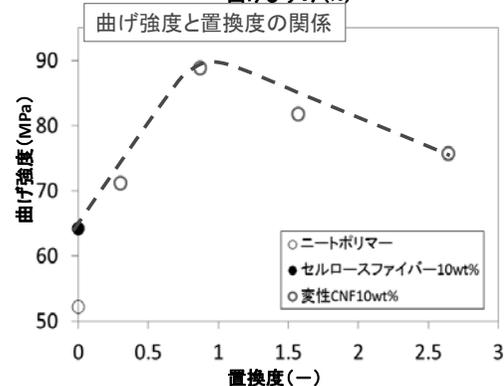
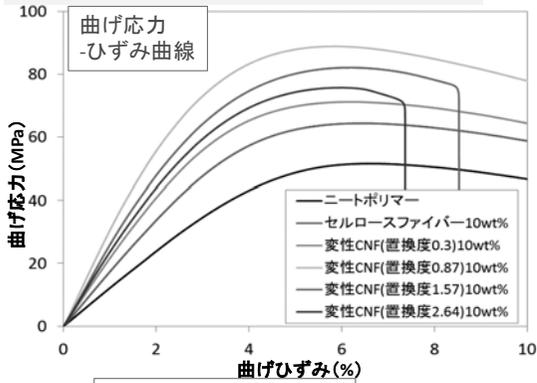
未処理



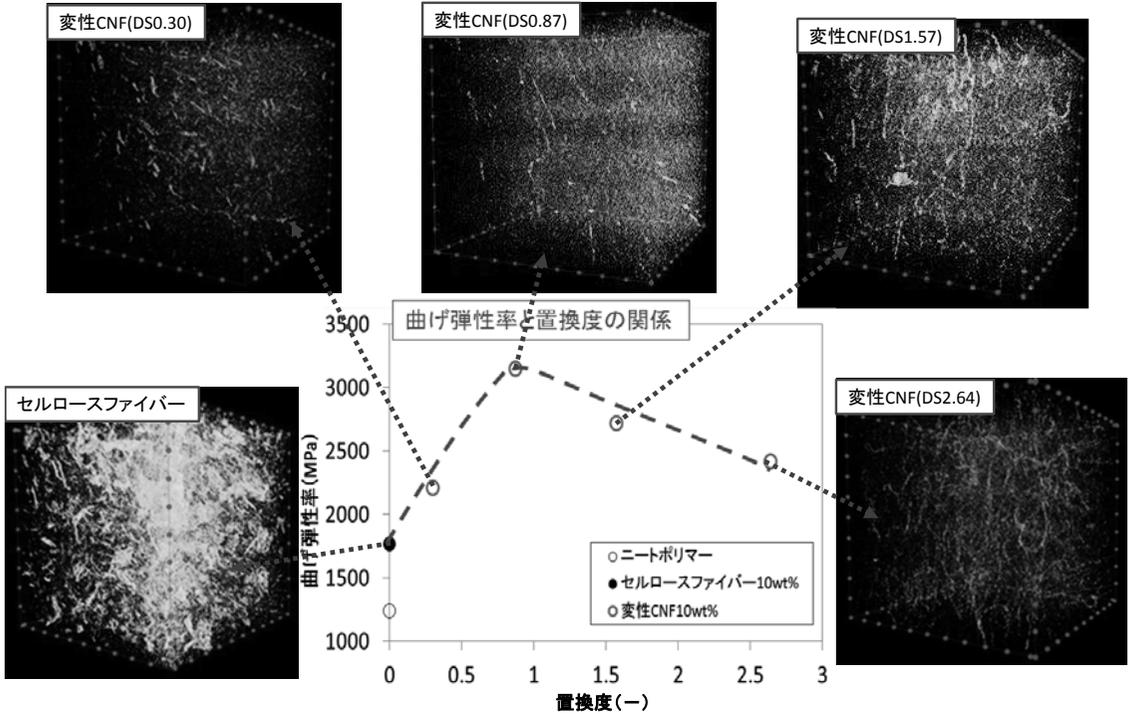
変性CNF強化PA6複合材料の特性 3 -HDT(1.80MPa), CTEの置換度依存性



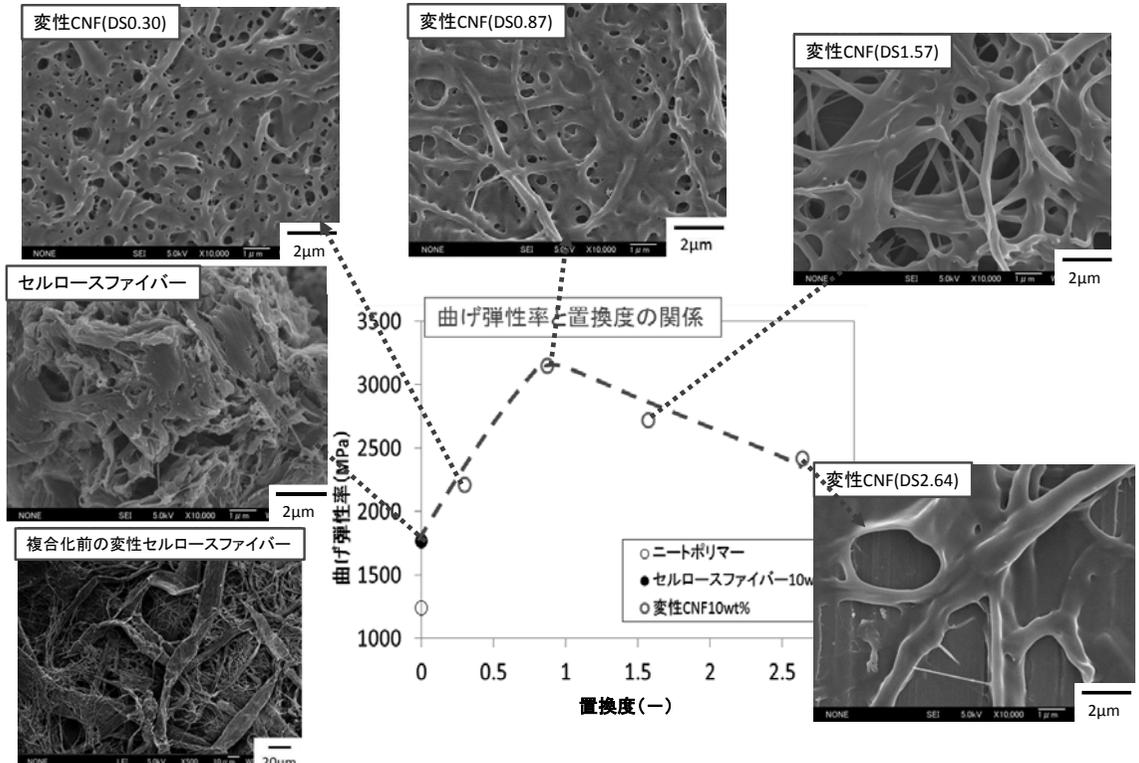
変性CNF強化PA12複合材料の特性 変性度合が力学的特性に及ぼす影響



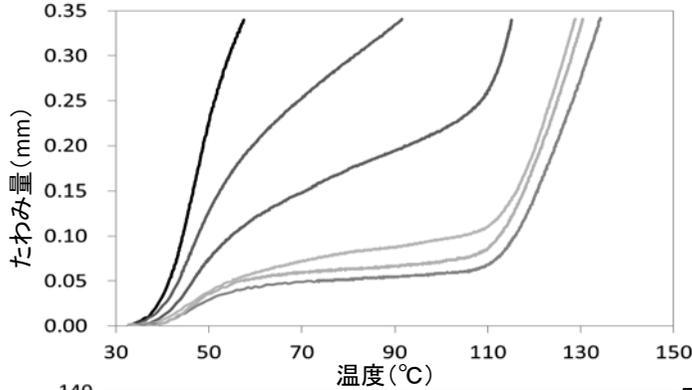
置換度によるPA12マトリクス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)



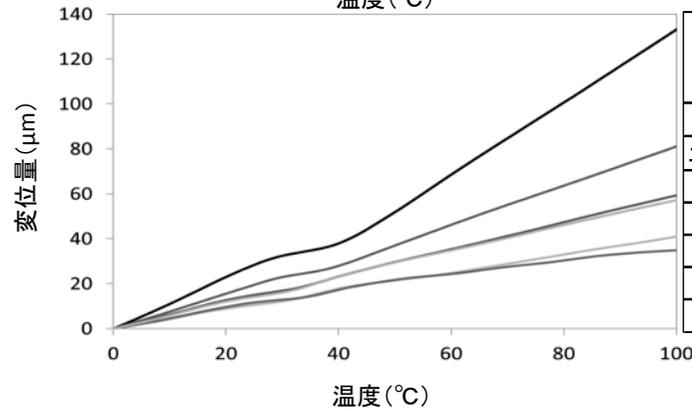
置換度によるPA12マトリクス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化 -PA12を溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



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

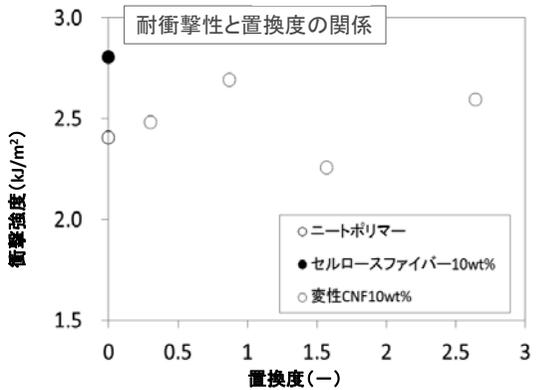
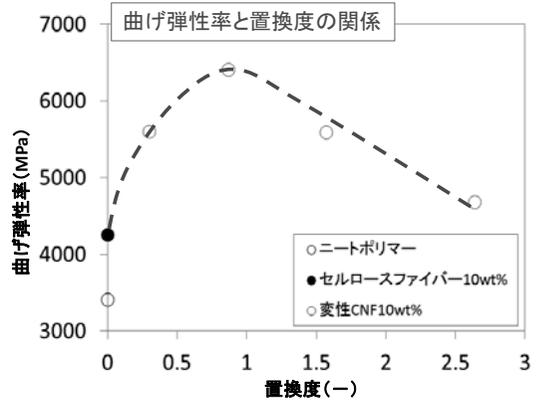
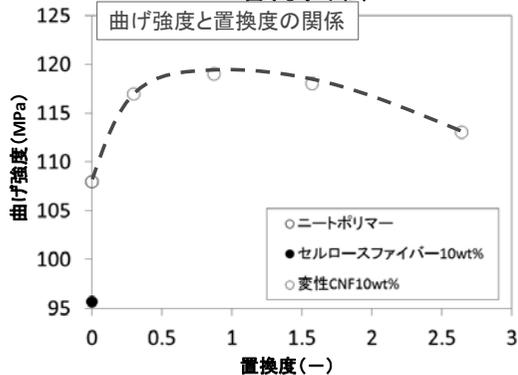
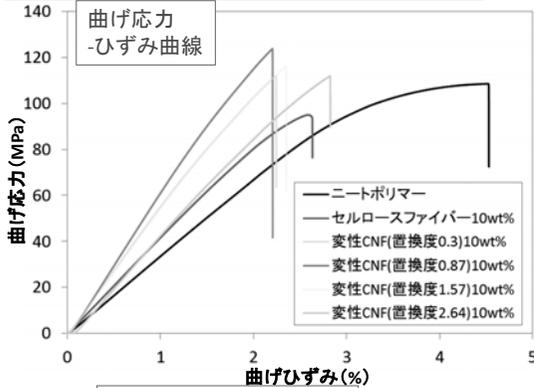


- ニートポリマー
- セルロースファイバー10wt%
- 変性CNF(置換度0.30)10wt%
- 変性CNF(置換度0.87)10wt%
- 変性CNF(置換度1.57)10wt%
- 変性CNF(置換度2.64)10wt%



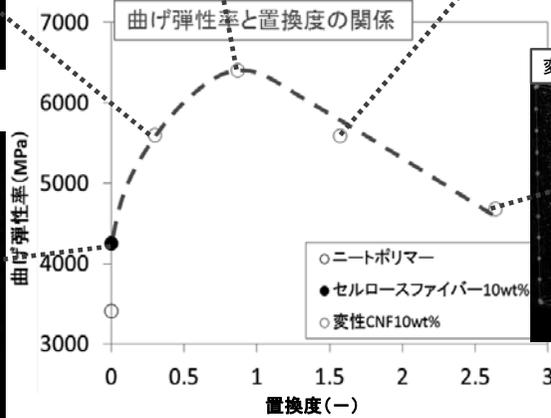
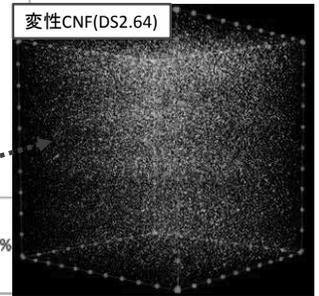
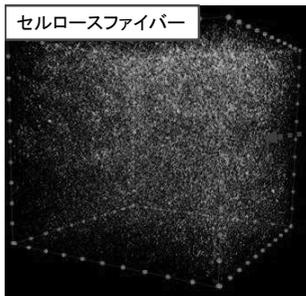
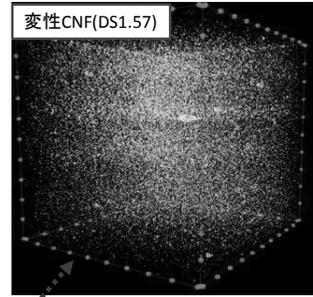
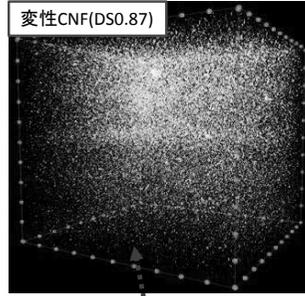
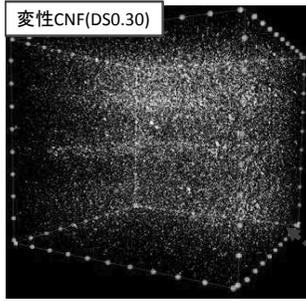
DS	HDT(°C)	線熱膨張・CTE(ppm/K)		
		0-100°C	0°C近辺	100°C近辺
-	1.8MPa			
ニートポリマー	57.7	133	114	161
0	91.4	81.2	78.2	86.6
0.3	115	59.3	63.6	60.2
0.87	129	41.0	44.5	40.4
1.57	134	34.9	48.4	28.8
2.64	130	57.1	60.5	55.8

**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**

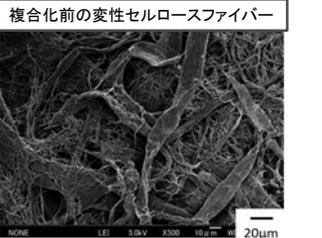
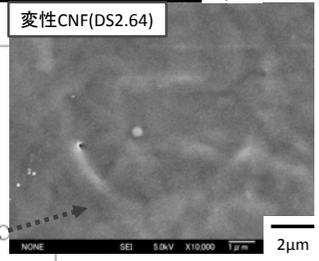
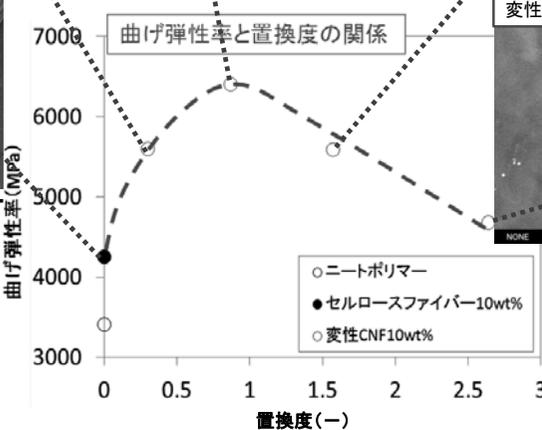
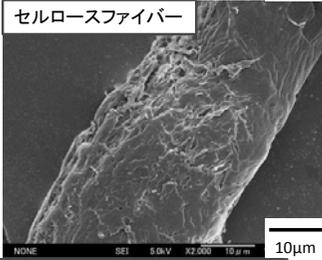
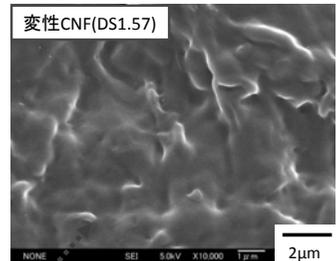
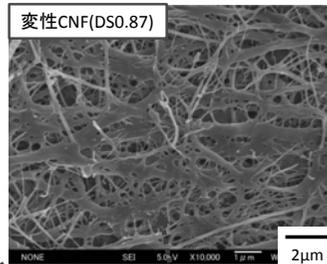
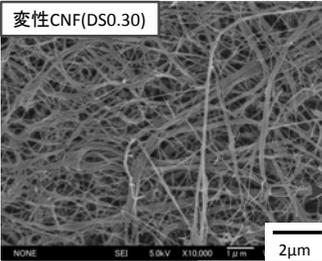


置換度によるPLAマトリクス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT(1mm角)

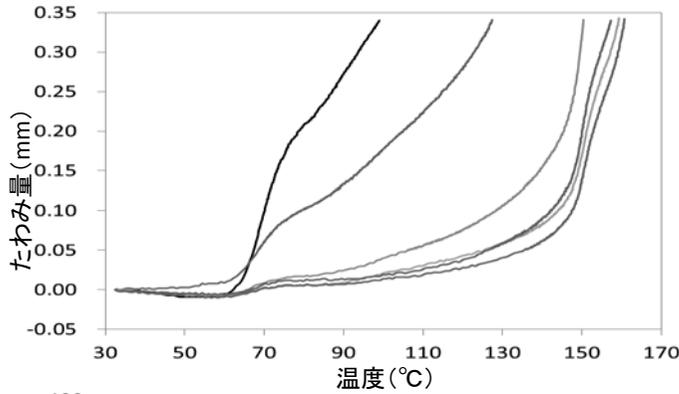
X-CTでは、
PLAとセルロースの識別はできない



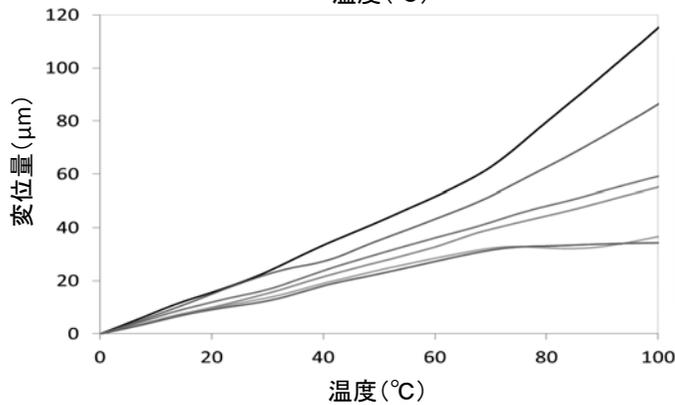
置換度によるPLAマトリクス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-PLAを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



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

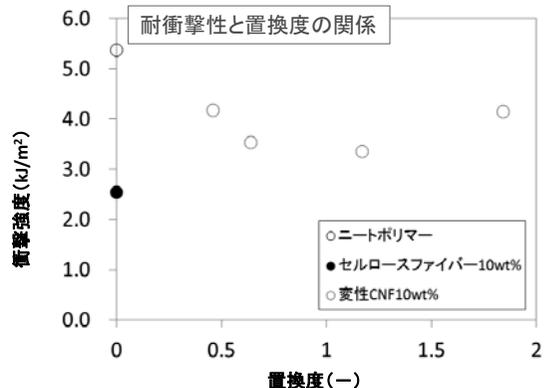
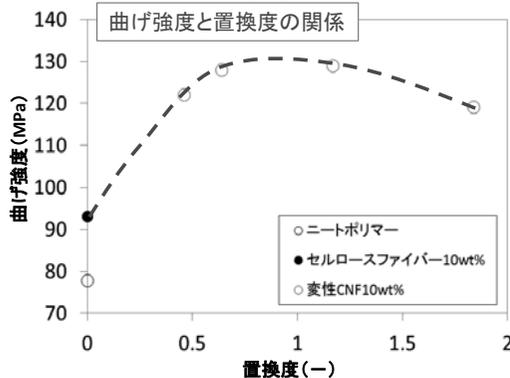
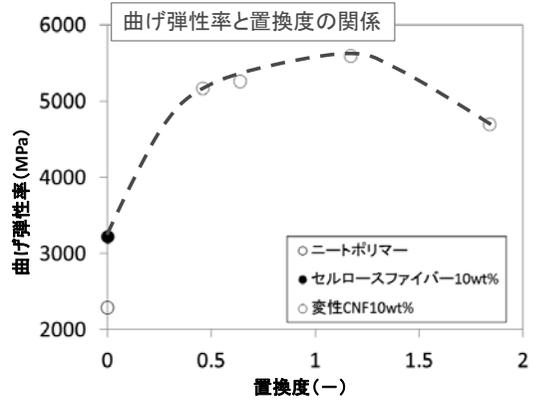
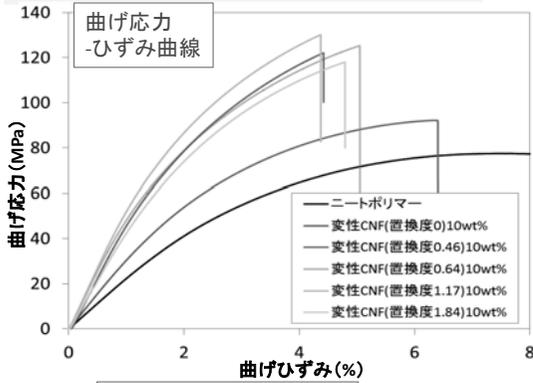


- ニートポリマー
- セルロースファイバー10wt%
- 変性CNF(置換度0.30)10wt%
- 変性CNF(置換度0.87)10wt%
- 変性CNF(置換度1.57)10wt%
- 変性CNF(置換度2.64)10wt%



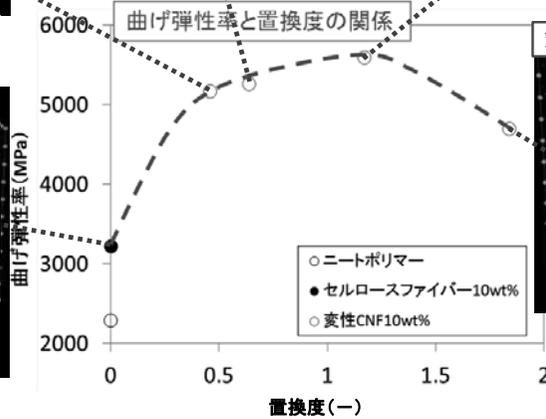
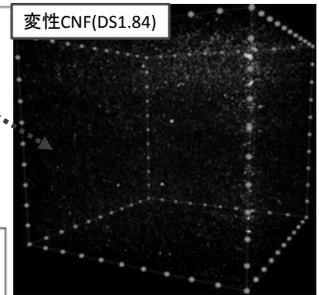
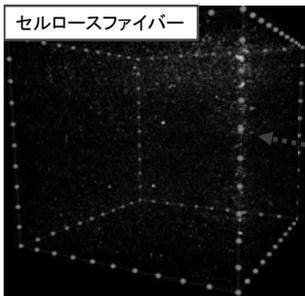
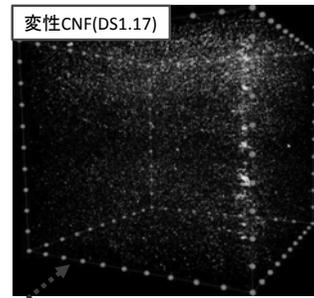
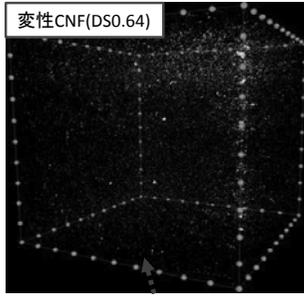
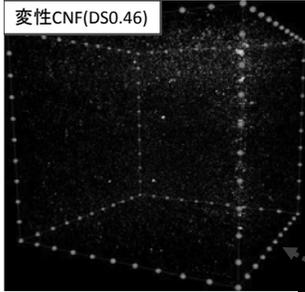
DS	HDT(°C)	線熱膨張・CTE (ppm/K)		
-	0.45MPa	(0-100°C)	0°C近辺	100°C近辺
-	102	115	77.0	175
0	128	86.4	75.8	115
0.3	150	55.2	50.2	52.4
0.87	159	46.2	46.4	44.2
1.57	160	43.6	47.6	40.9
2.64	157	59.2	57.3	59.2

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

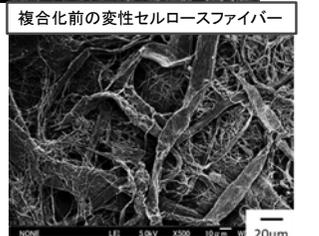
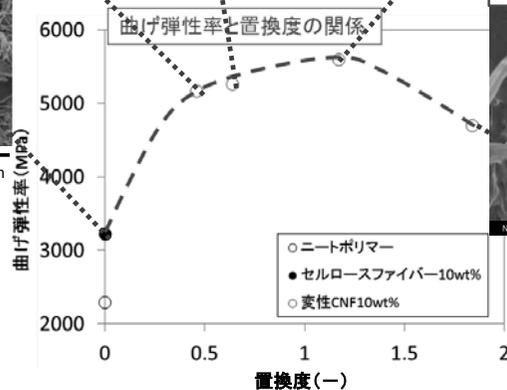
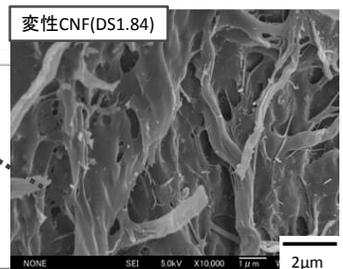
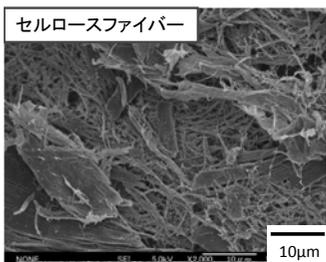
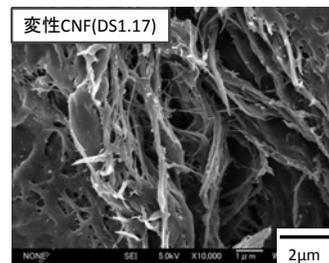
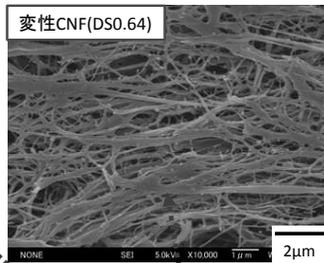
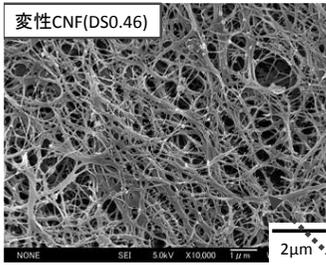


置換度によるPOMマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)

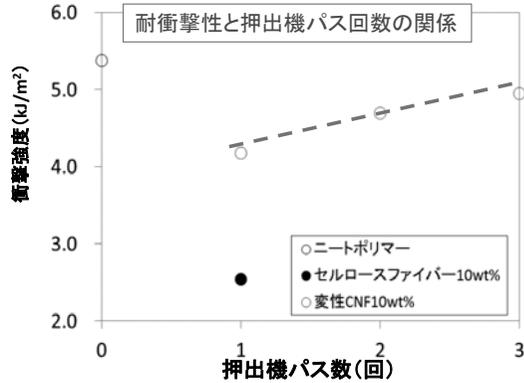
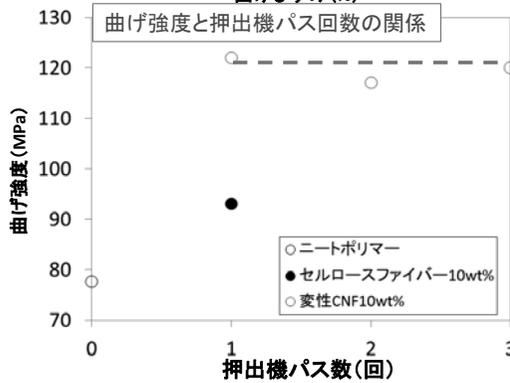
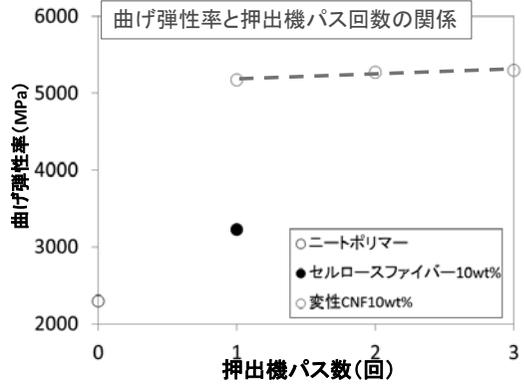
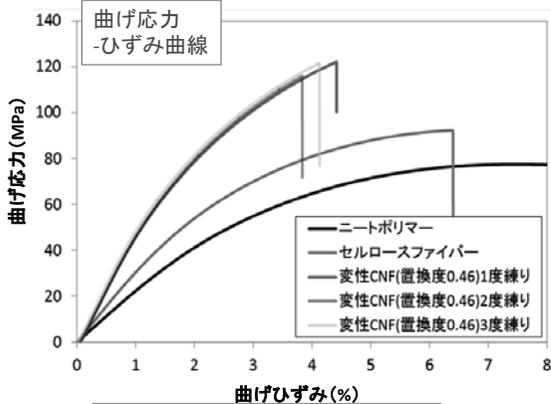
X-CTでは、
POMとセルロースの識別はできない



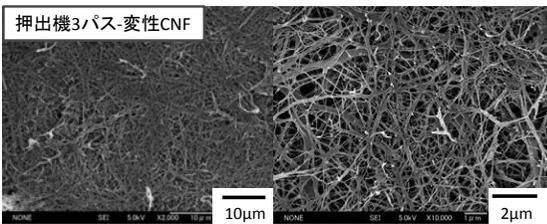
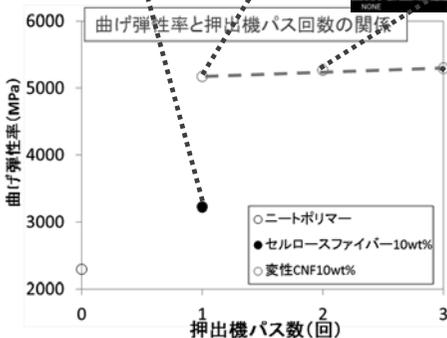
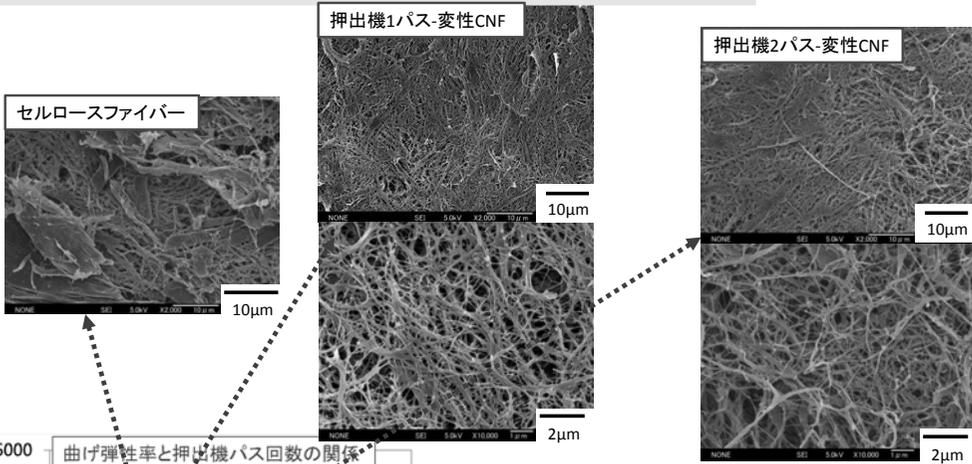
置換度によるPOMマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化 -POMを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



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

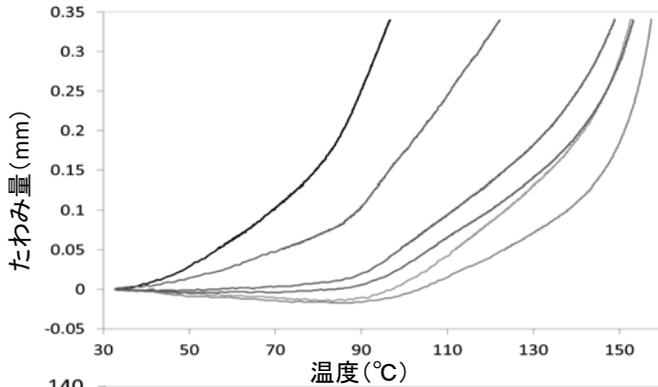


CNF (DS=0.46)/POMにおける繰り返し混練による分散CNFの変化 -POMを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察

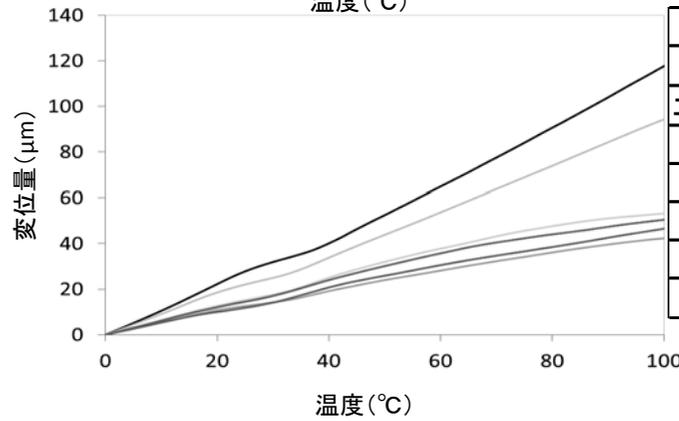


・繰り返し加工による繊維の破損なし

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

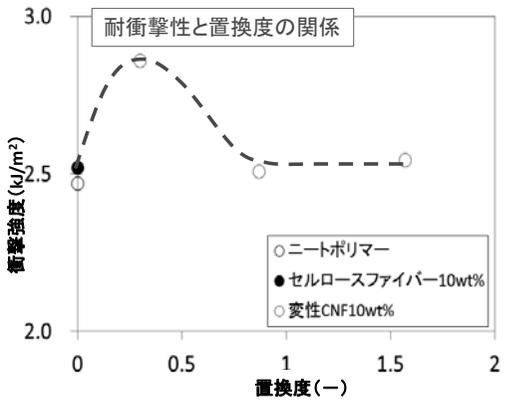
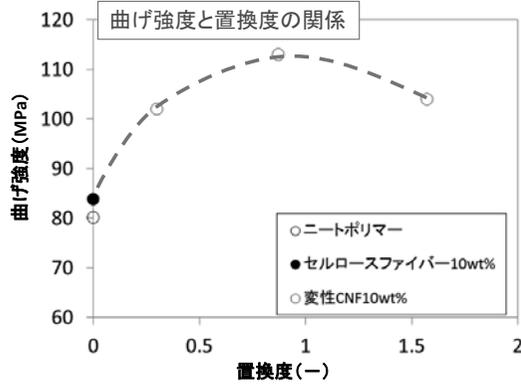
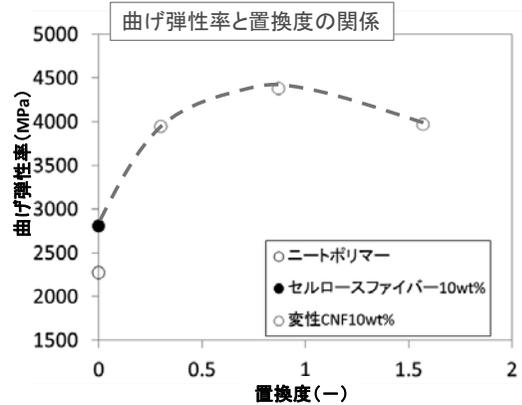
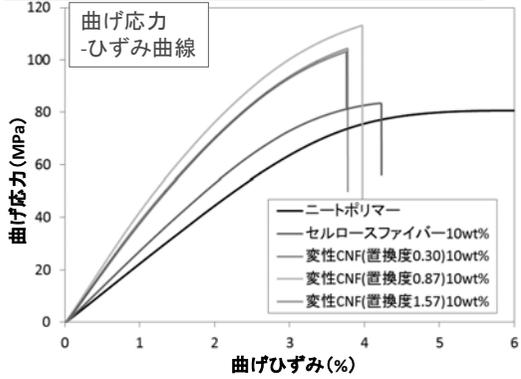


- ニートポリマー
- セルロースファイバー10wt%
- 変性CNF(置換度0.46)10wt%
- 変性CNF(置換度0.64)10wt%
- 変性CNF(置換度1.17)10wt%
- 変性CNF(置換度1.84)10wt%



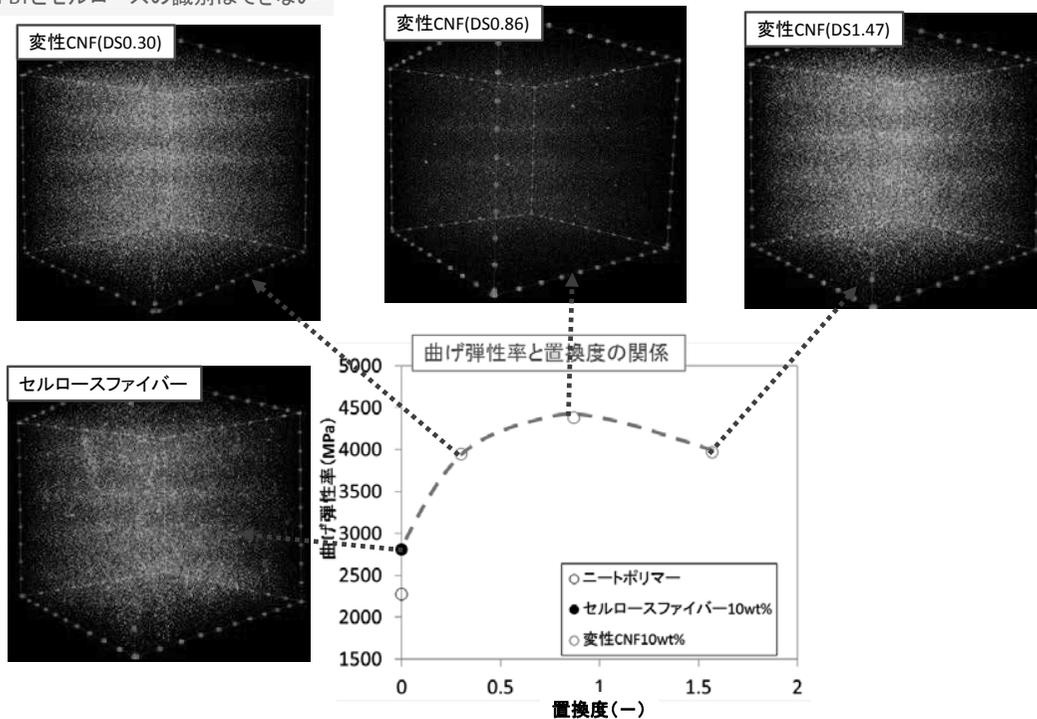
DS	HDT(1.80MPa) (°C)	線熱膨張・CTE (ppm/K)		
		(0-100°C)	0°C近辺	100°C近辺
ニートポリマー	97.1	118	111	130
0	123	94.3	92.7	101
0.46	157	56.7	63.4	47.7
0.64	152	42.4	54.0	36.7
1.17	153	46.6	53.5	41.3
1.84	149	50.5	60.1	36.8

**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**

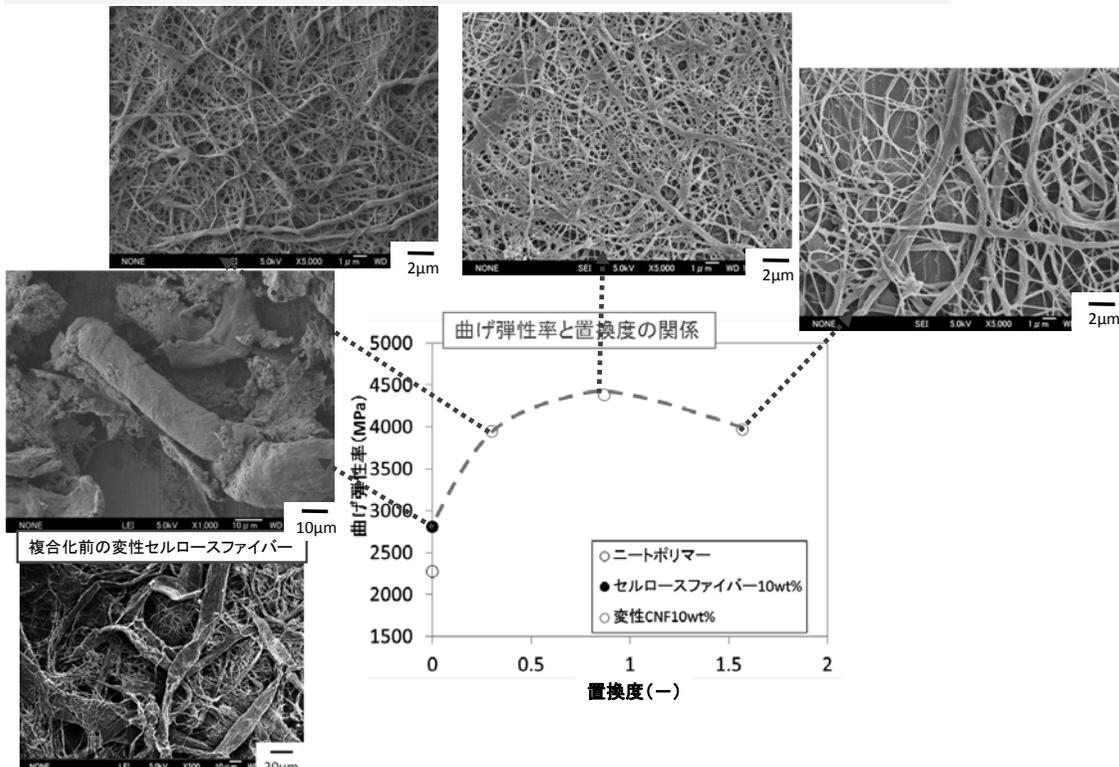


置換度によるPBTマトリクス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT(1mm角)

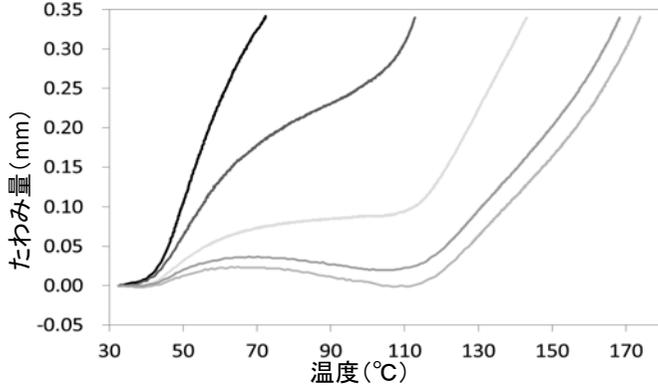
X-CTでは、
PBTとセルロースの識別はできない



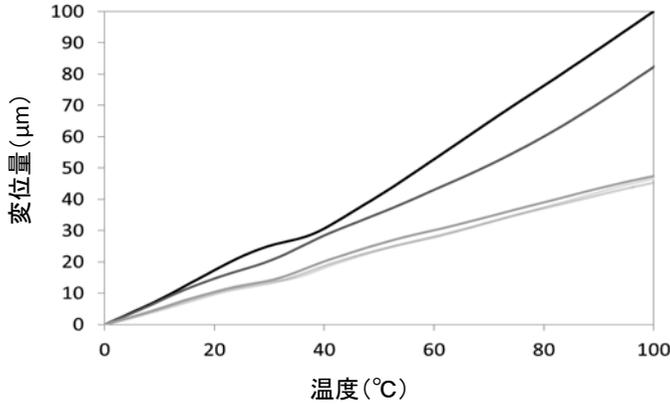
置換度によるPBTマトリクス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化 -PBTを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



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

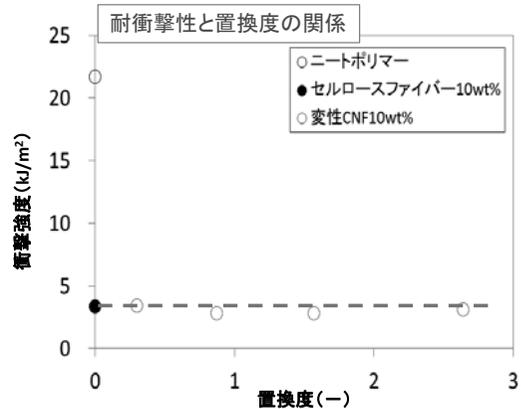
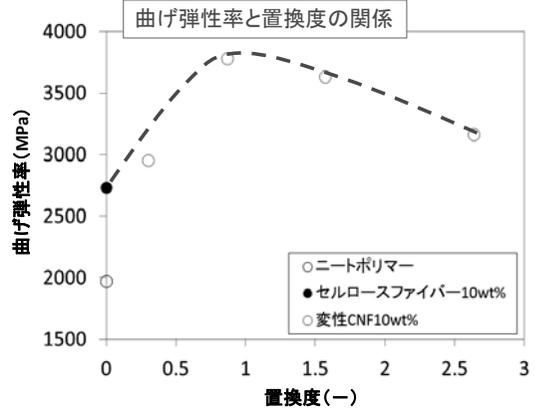
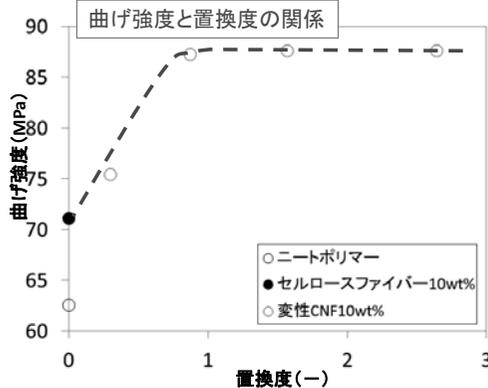
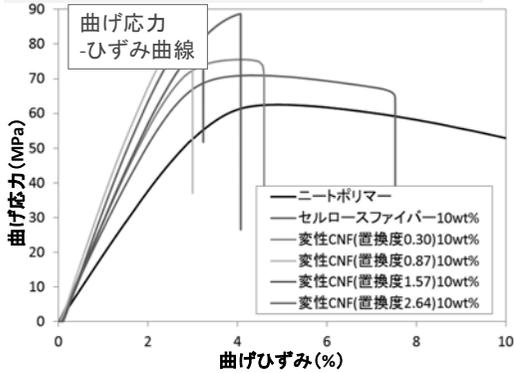


- ニートポリマー
- セルローズファイバー10wt%
- 変性CNF(置換度0.30)10wt%
- 変性CNF(置換度0.86)10wt%
- 変性CNF(置換度1.47)10wt%

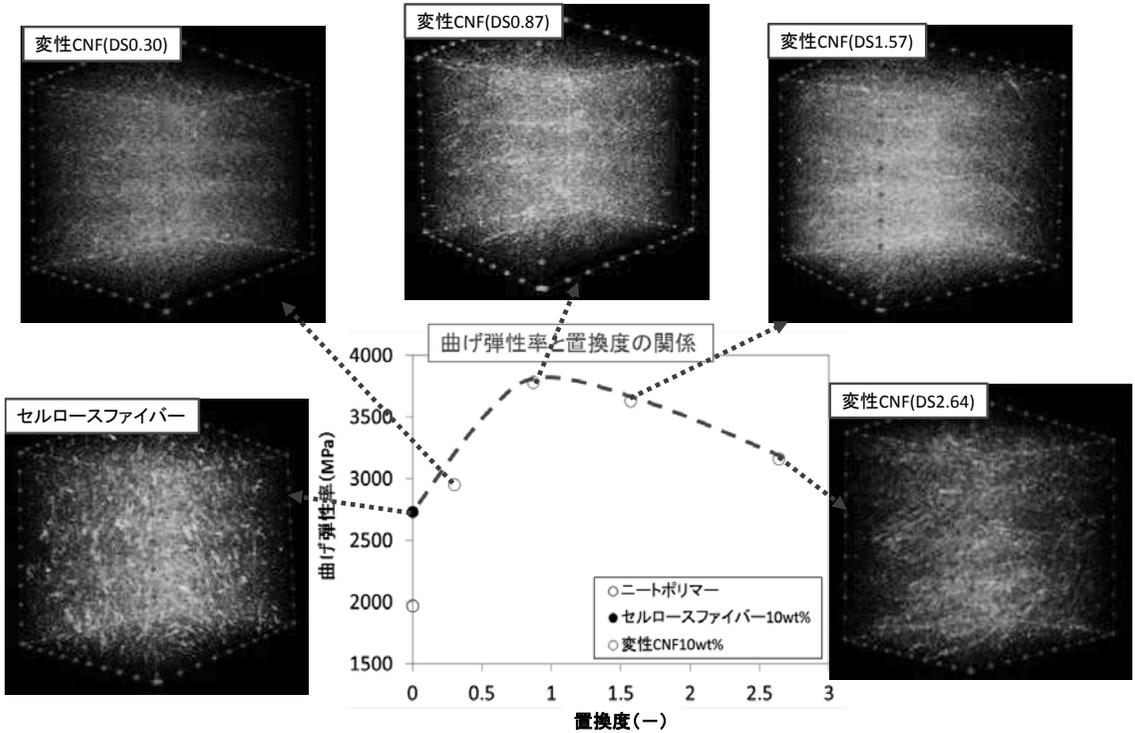


DS	HDT(°C)	線熱膨張・CTE (ppm/K)		
-	1.8MPa	(0-100°C)	0°C近辺	100°C近辺
ニートポリマー	74.8	100.1	87.1	118
0	110.5	82.4	70.1	105
0.3	143.1	46.6	52.2	46.8
0.86	172.8	45.3	48.4	42.1
1.47	162.8	47.4	51.8	43.1

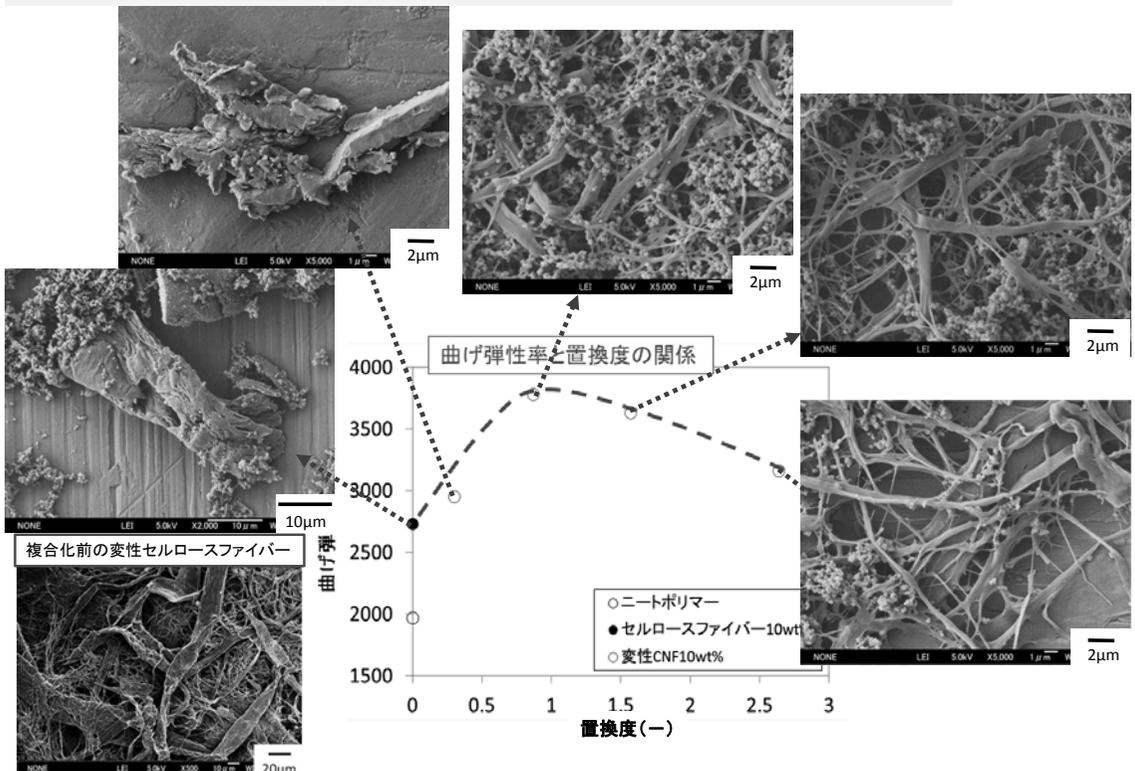
**変性CNF強化ABS複合材料の特性
変性度合が力学的特性に及ぼす影響**



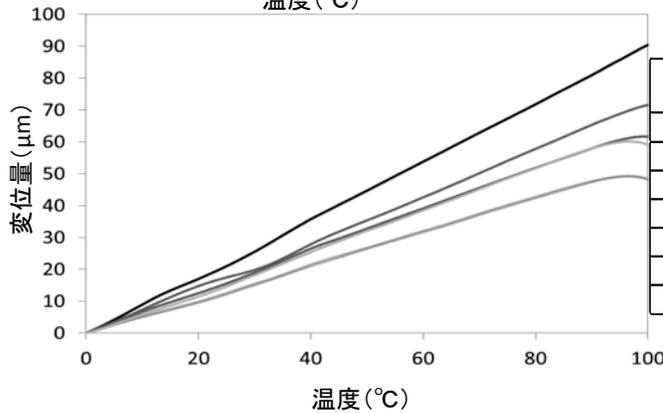
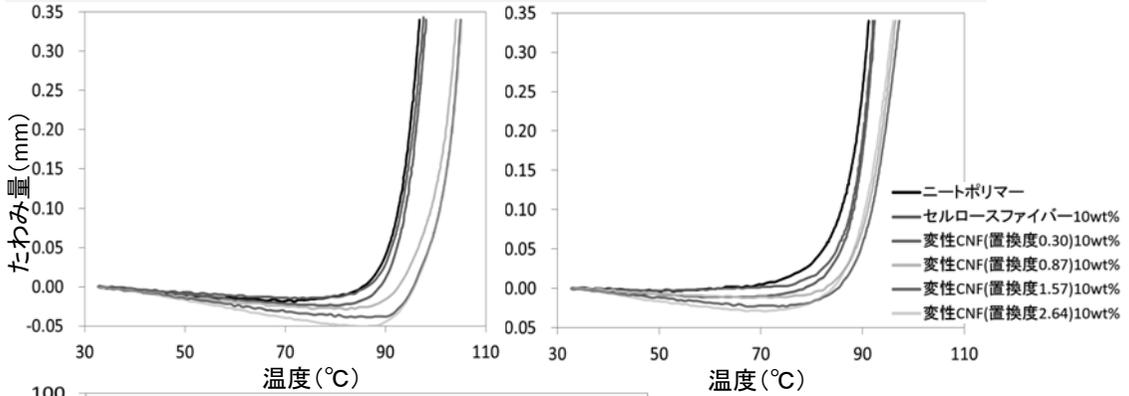
置換度によるABSマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT(1mm角)



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

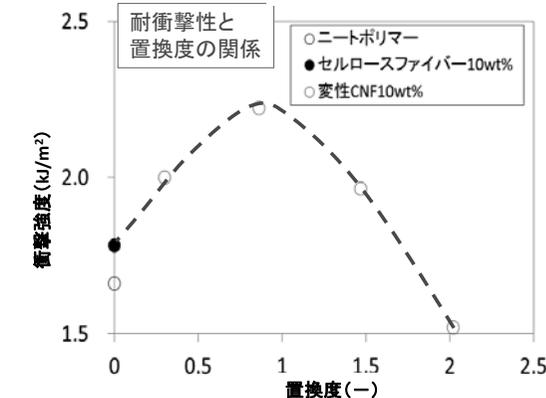
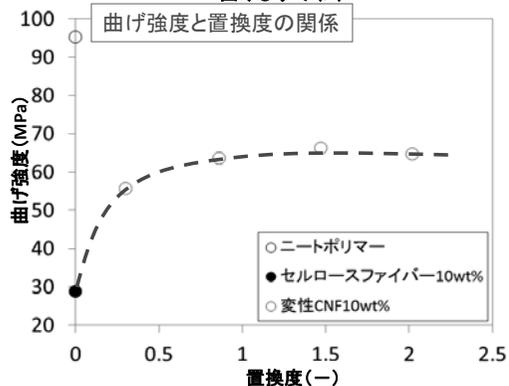
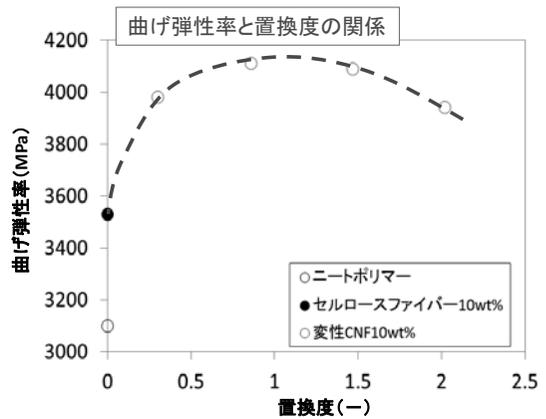
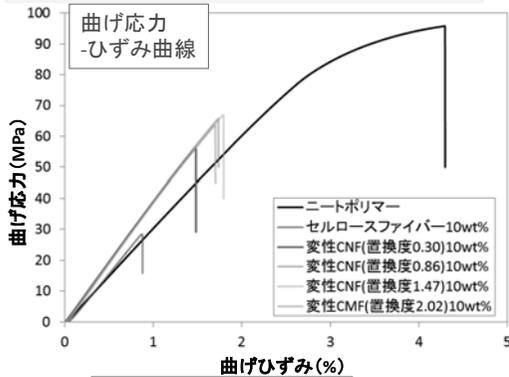


変性CNF強化ABS複合材料の特性 -HDT(0.45, 1.80MPa), CTEの置換度依存性

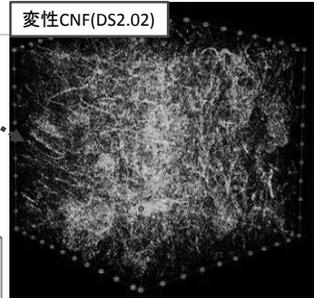
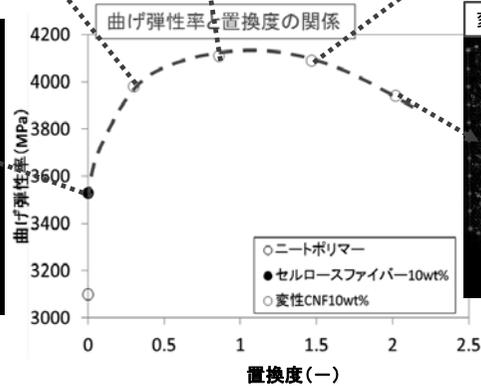
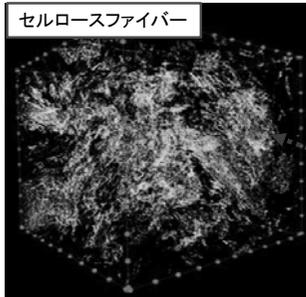
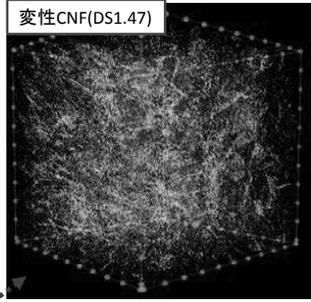
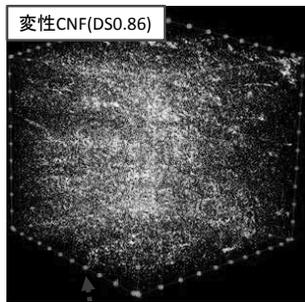
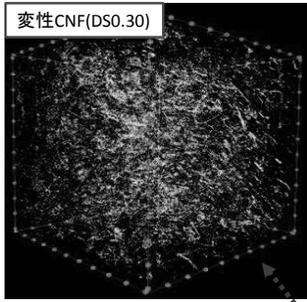


DS	HDT(°C)		線熱膨張・CTE(ppm/K)		
	0.45MPa	1.8MPa	0-100°C	0°C近辺	100°C近辺
-	97.0	91.4	90.4	84.1	91.9
0	97.7	92.2	71.6	73.8	71.4
0.3	97.7	92.1	63.8	62.3	60.8
0.87	104	96.5	51.8	50.4	48.2
1.57	105	97.1	51.7	48.8	49.4
2.64	105	96.0	63.1	58.8	60.4

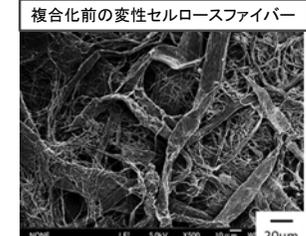
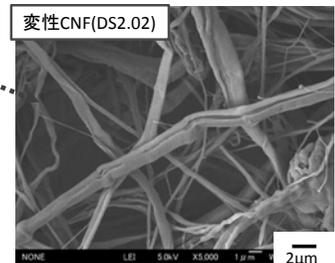
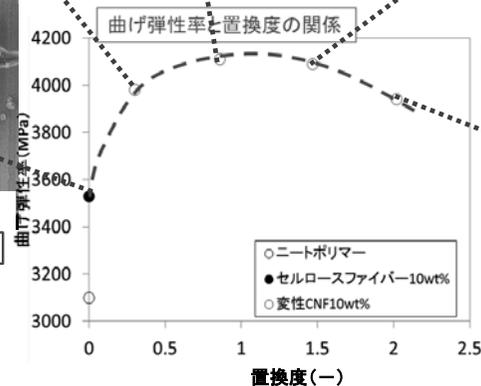
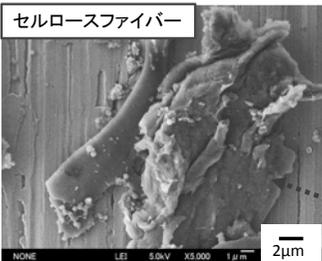
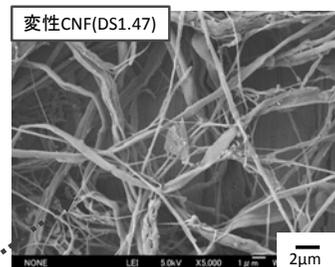
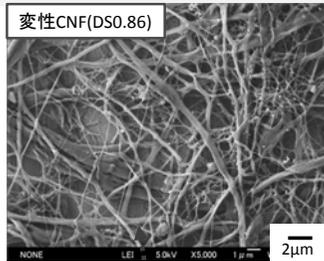
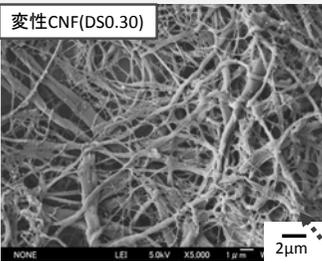
**変性CNF強化PS複合材料の特性
変性度合が力学的特性に及ぼす影響**



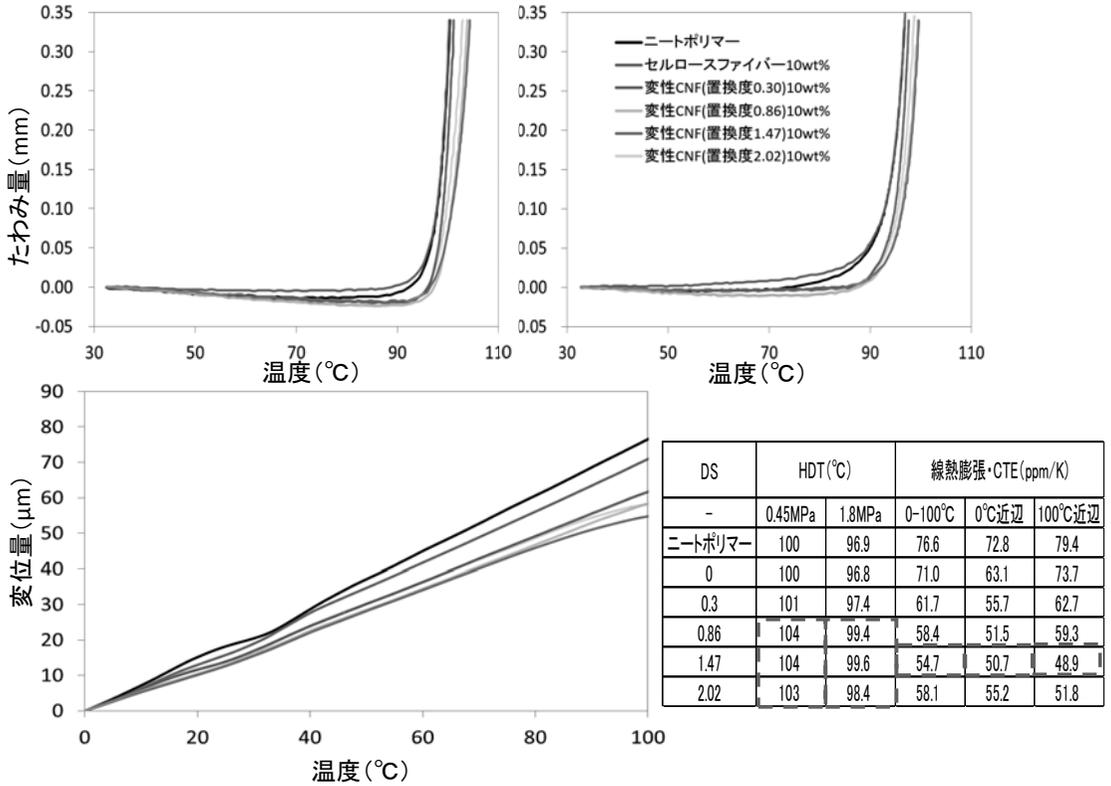
置換度によるPSマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)



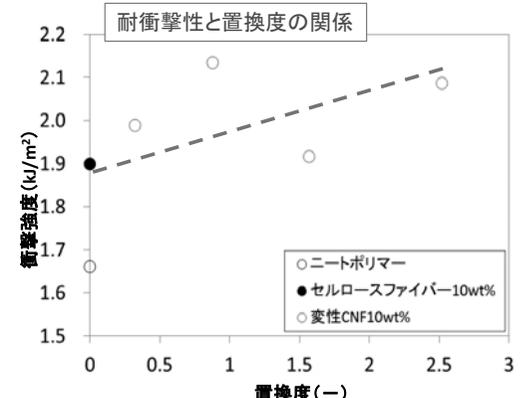
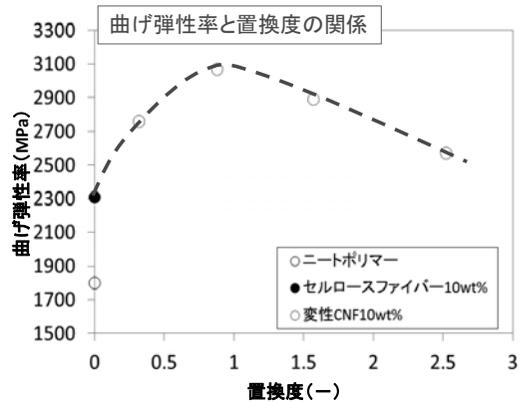
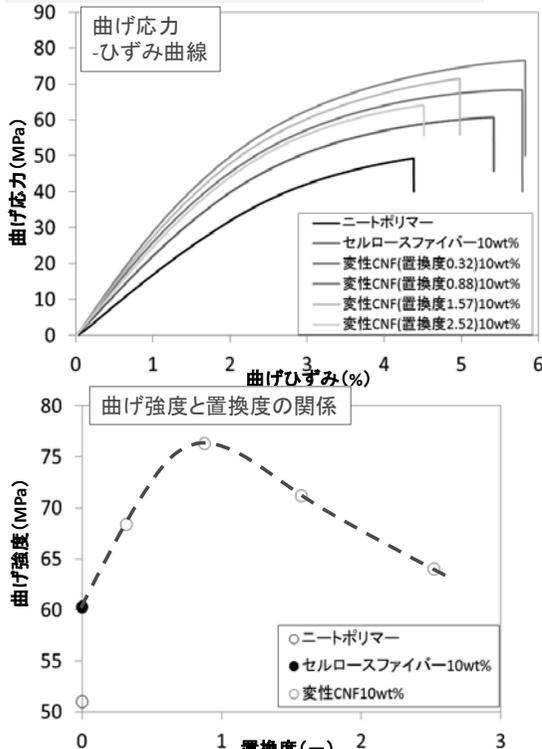
置換度によるPSマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-PSを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



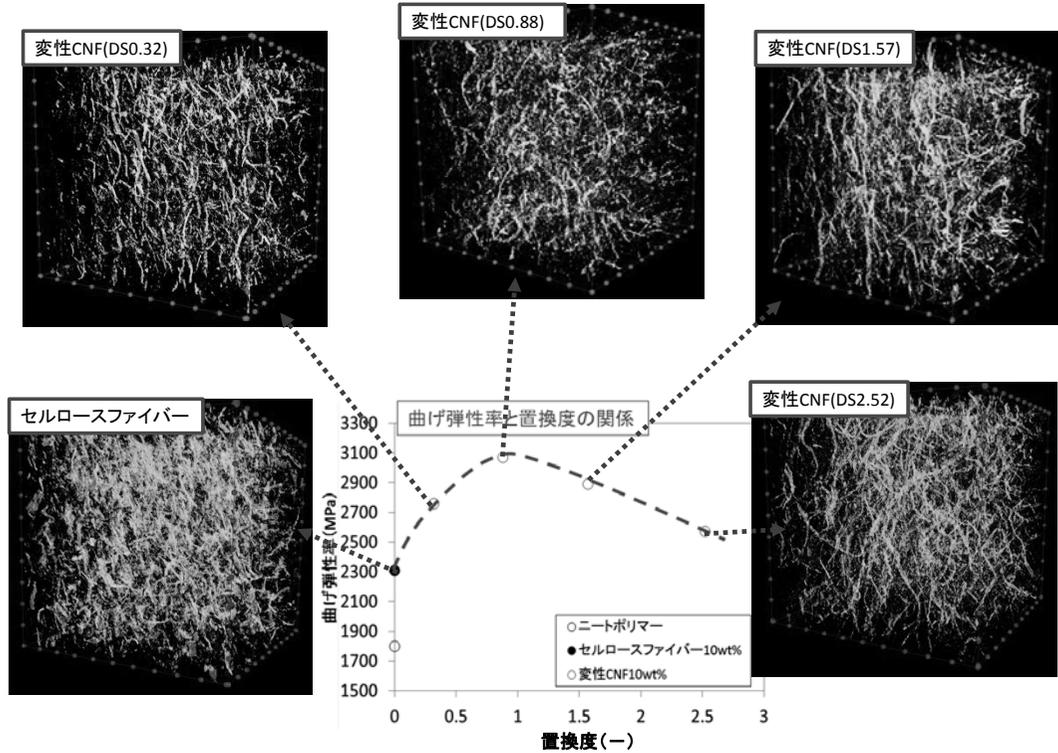
変性CNF強化PS複合材料の特性 -HDT(0.45, 1.80MPa), CTEの置換度依存性



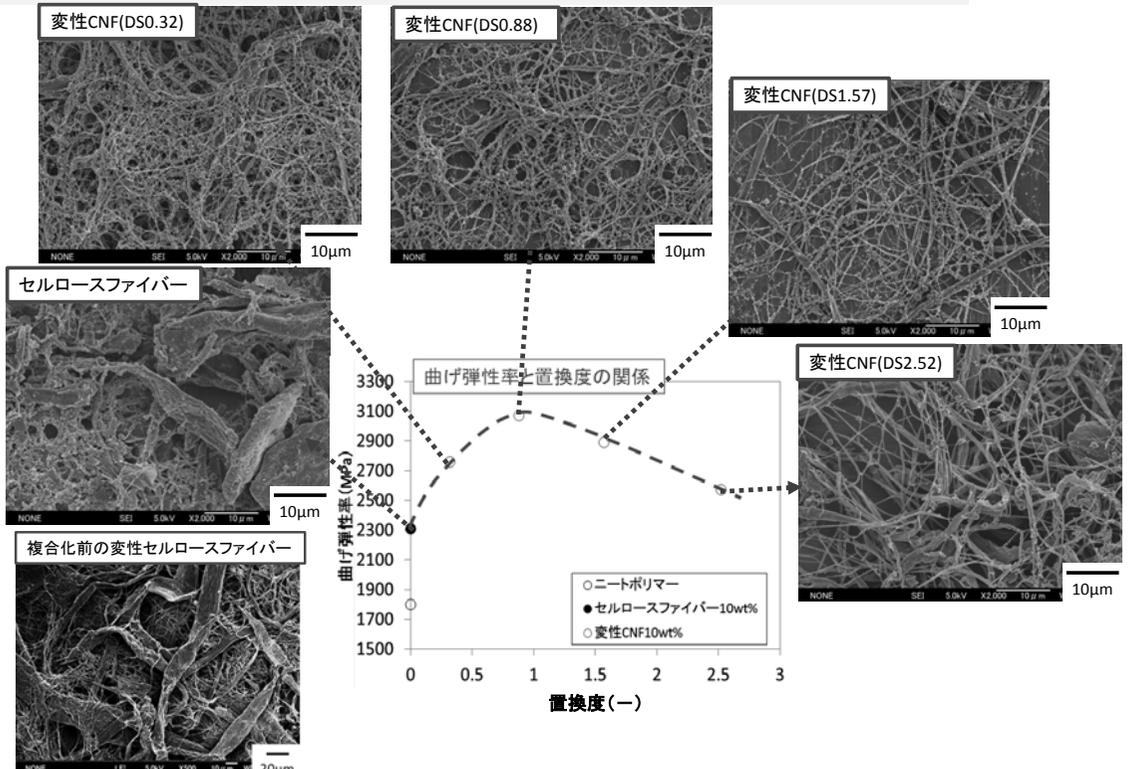
変性CNF強化MAPP複合材料の特性 変性度が力学的特性に及ぼす影響



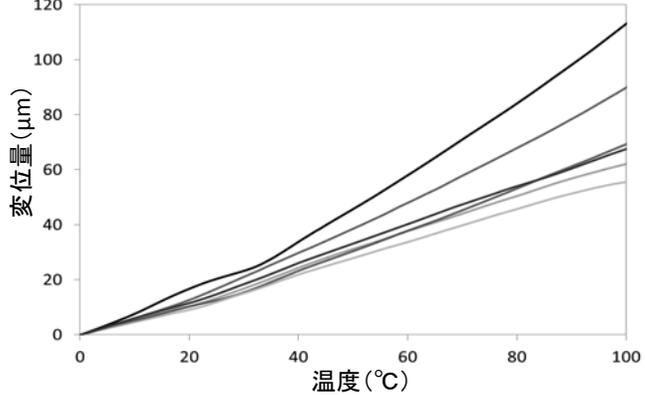
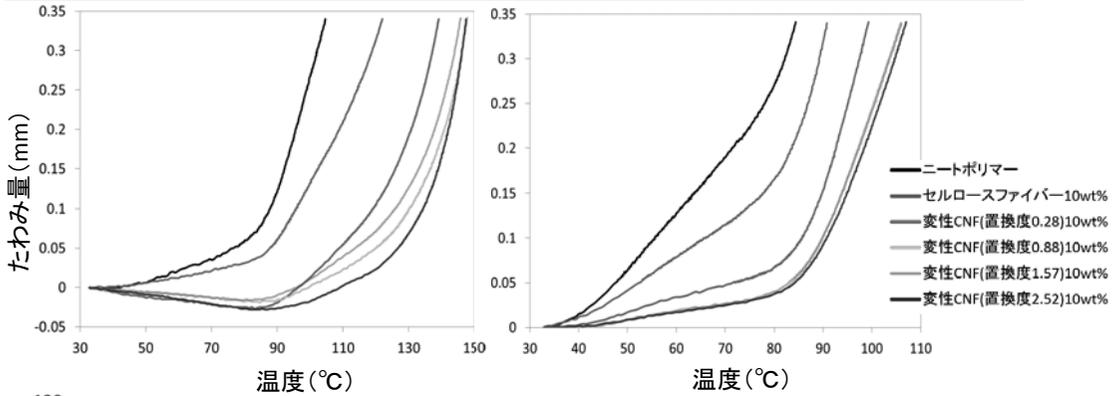
置換度によるMAPPマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT(1mm角)



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

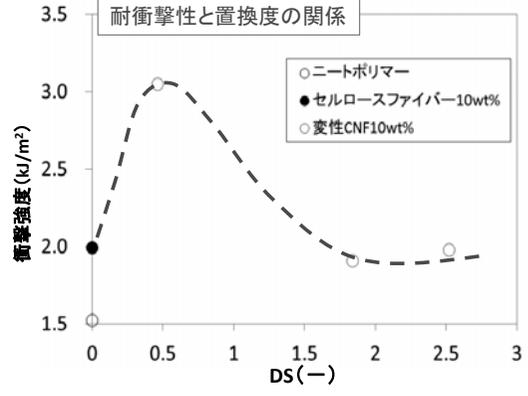
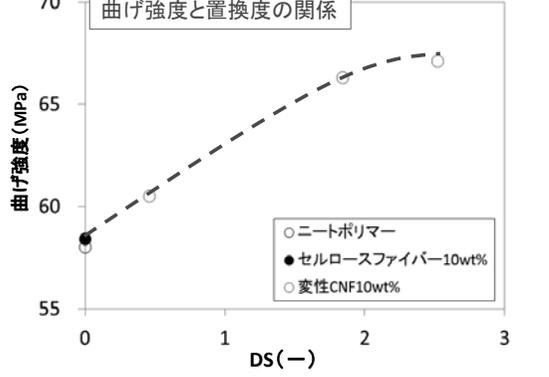
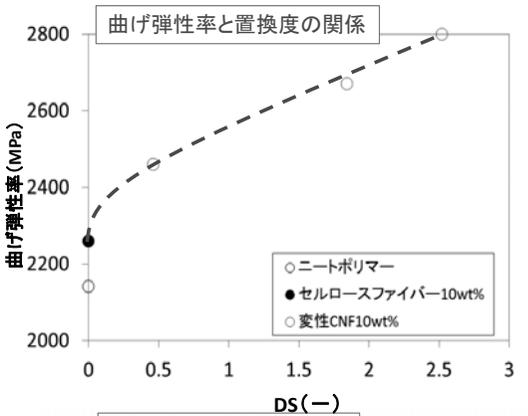
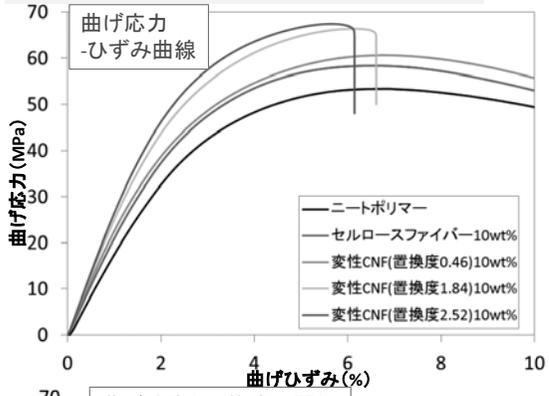


変性CNF強化MAPP複合材料の特性 -HDT(0.45, 1.80MPa), CTEの置換度依存性

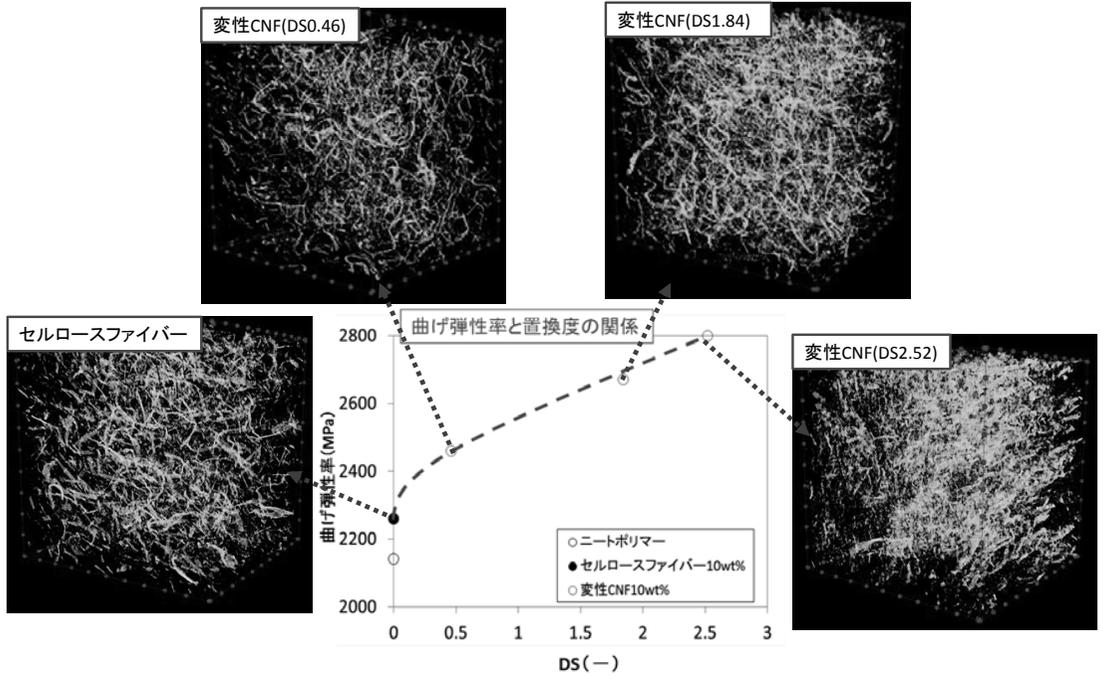


DS	HDT(°C)		線熱膨張-CTE(ppm/K)		
	0.45MPa	1.8MPa	0-100°C	0°C近辺	100°C近辺
-	104.9	84.5	113	81.4	140
ニートポリマー	122.0	91.0	89.9	63.5	107
0	139.1	99.2	69.3	50.3	79.9
0.28	147.5	105	55.5	45.5	52.4
0.88	145.7	106	62.1	51.4	60.1
1.57	147.1	106	67.6	57.8	67.1

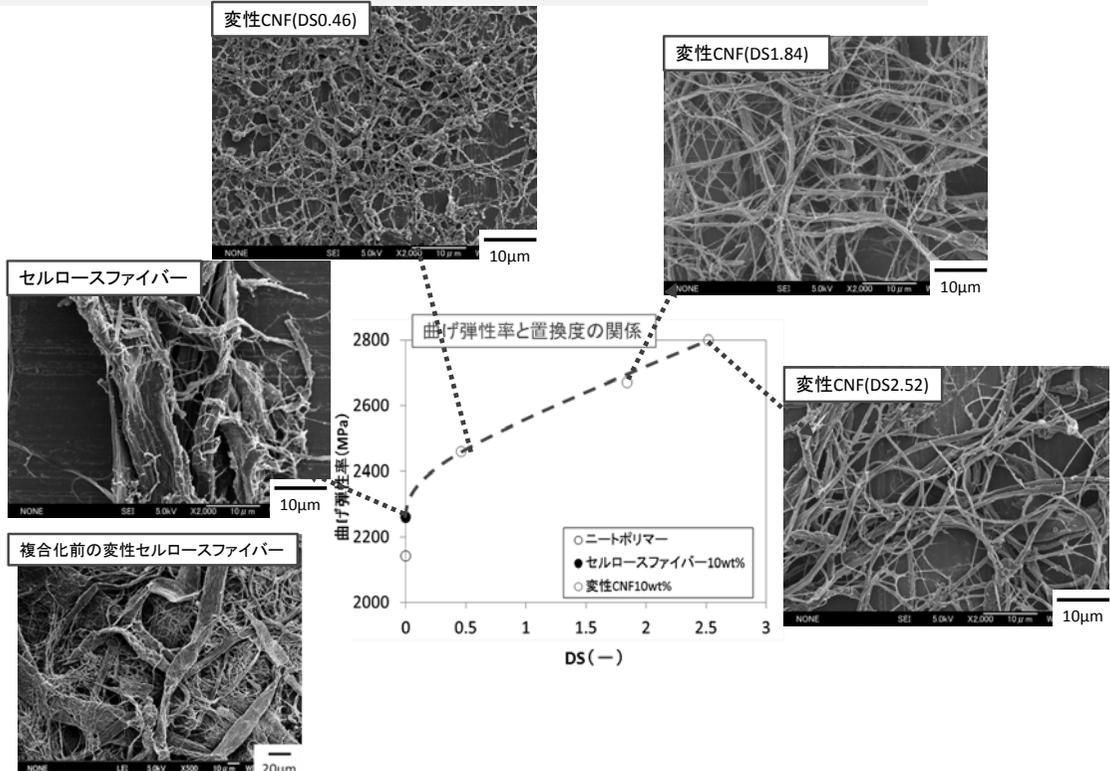
変性CNF強化PP複合材料の特性 変性度合が力学的特性に及ぼす影響



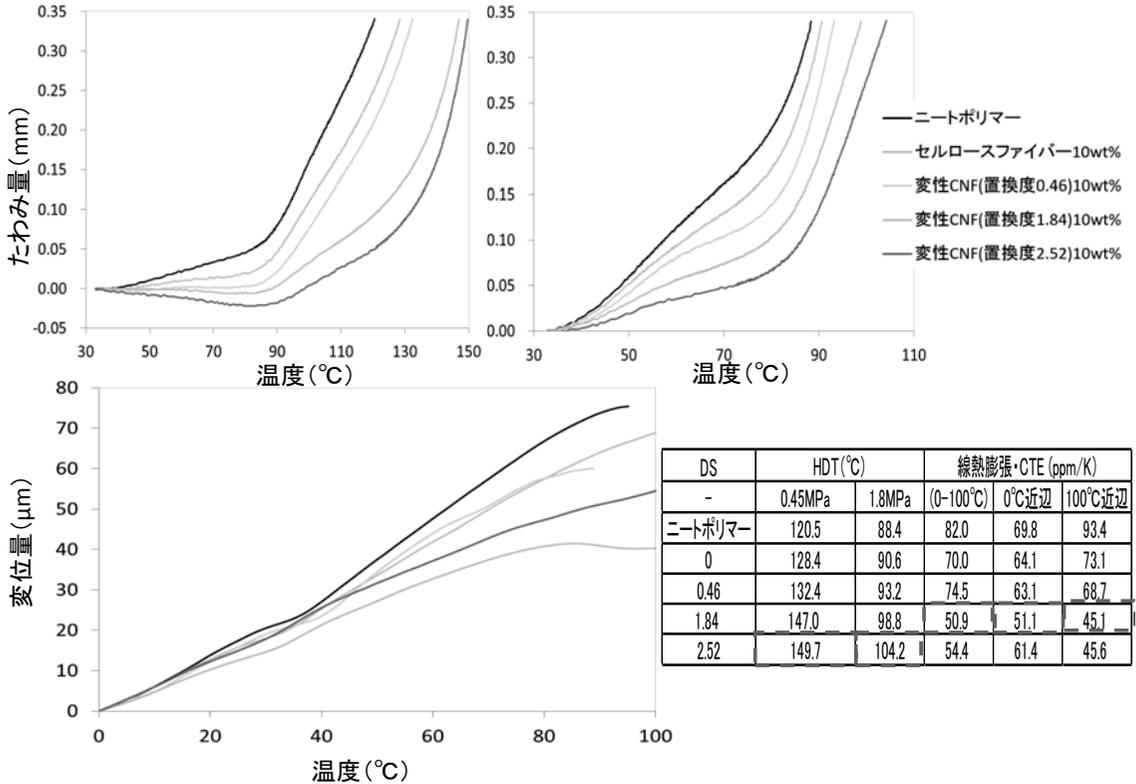
置換度によるPPマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)



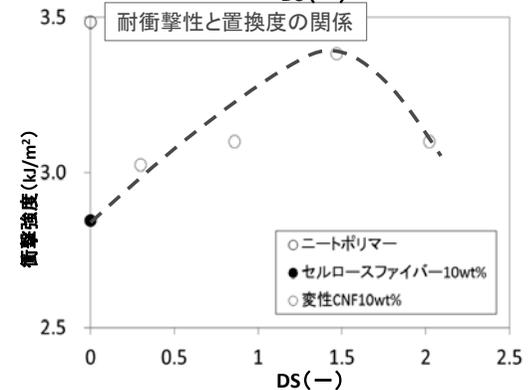
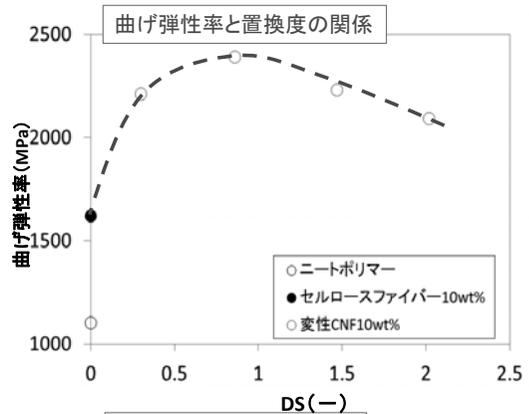
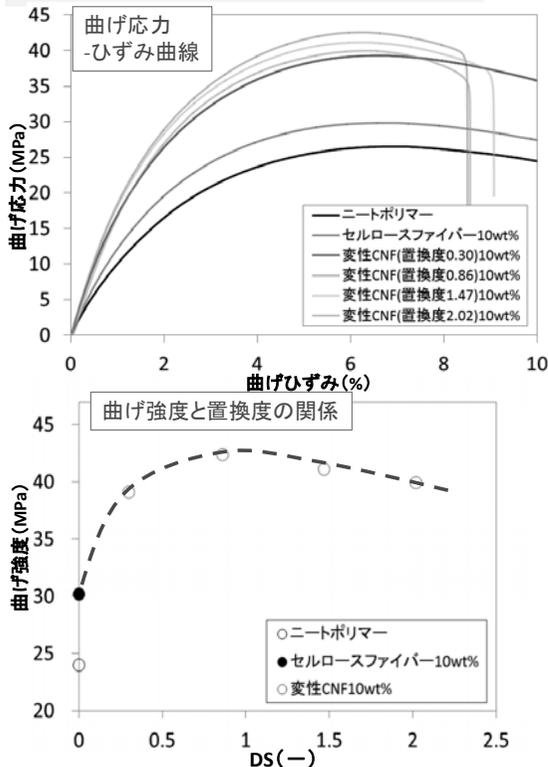
置換度によるPPマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-PPを溶媒抽出後に残ったファイバーを観察



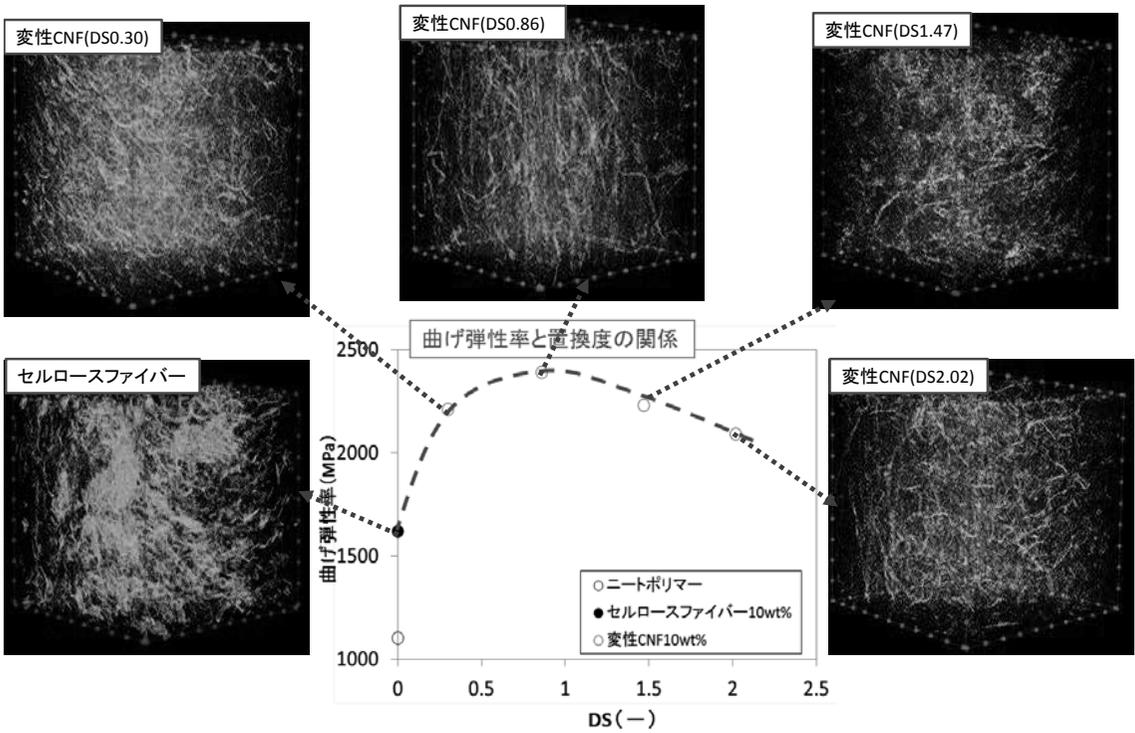
変性CNF強化PP複合材料の特性 -HDT(0.45, 1.80MPa), CTEの置換度依存性



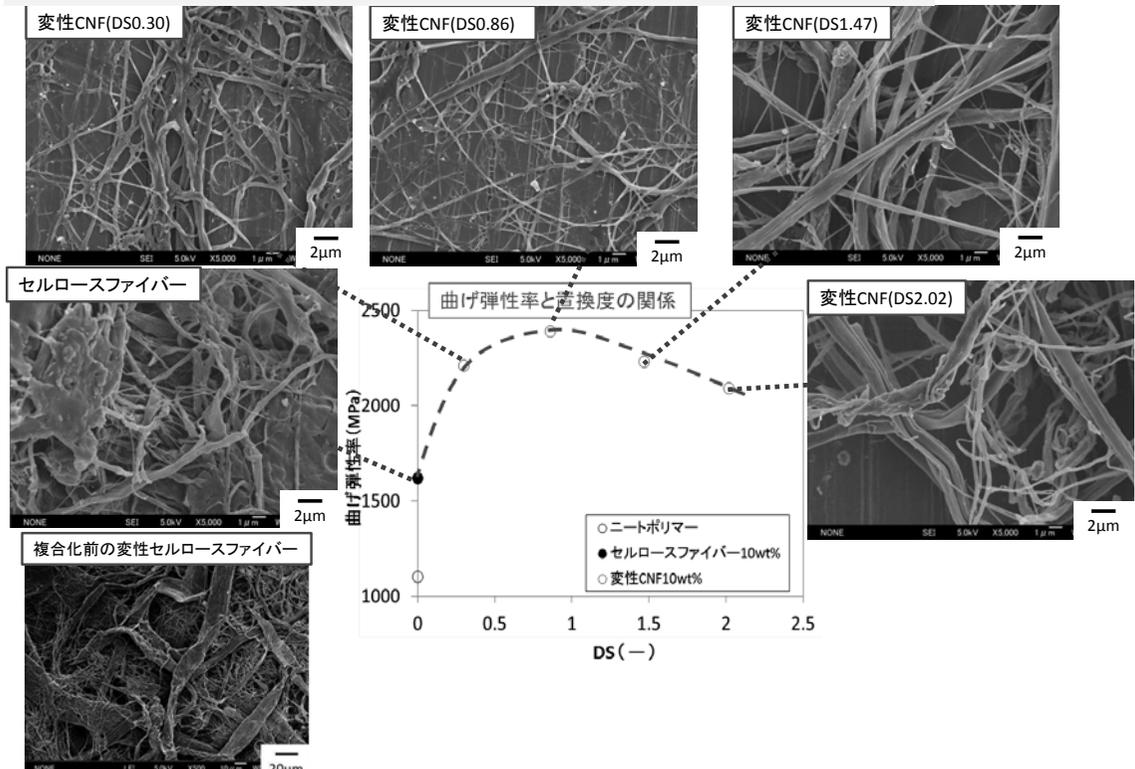
変性CNF強化PE複合材料の特性 変性度合が力学的特性に及ぼす影響



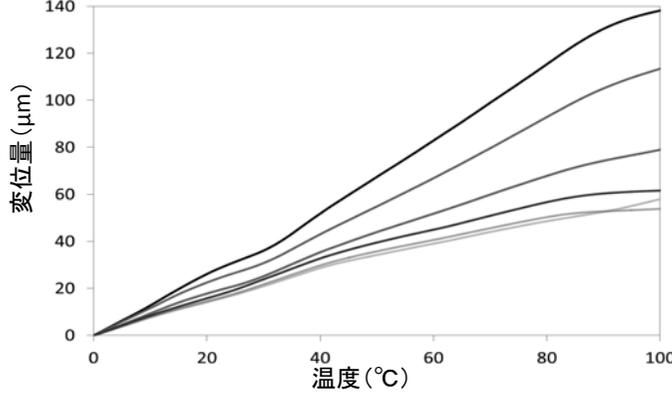
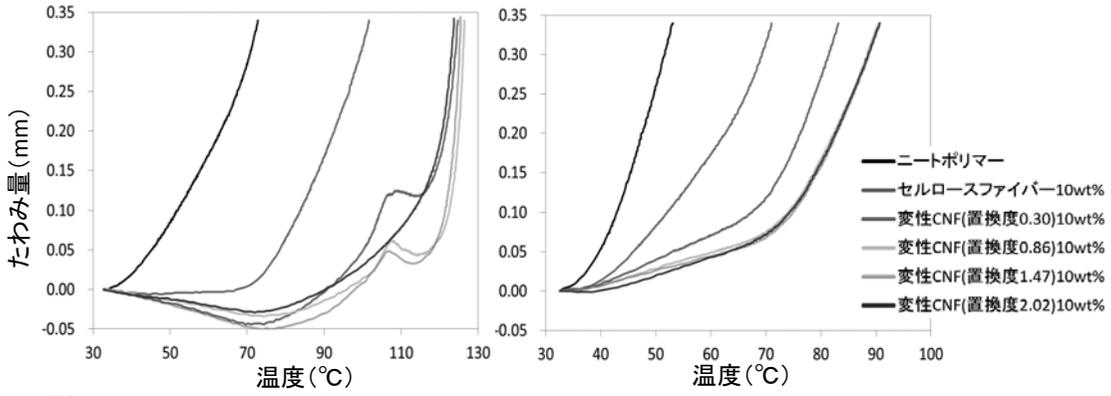
置換度によるPEマトリックス内のセルロースファイバーのモルフォロジー変化-XCT (1mm角)



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



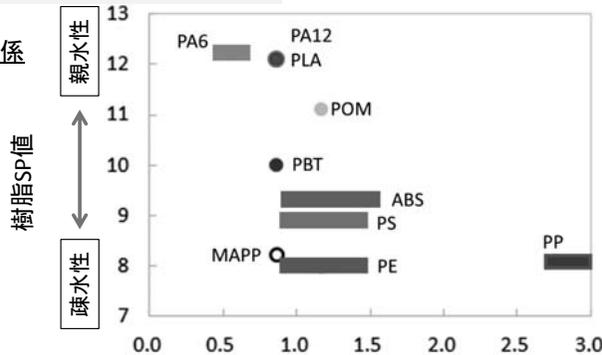
変性CNF強化PE複合材料の特性 -HDT(0.45, 1.80MPa), CTEの置換度依存性



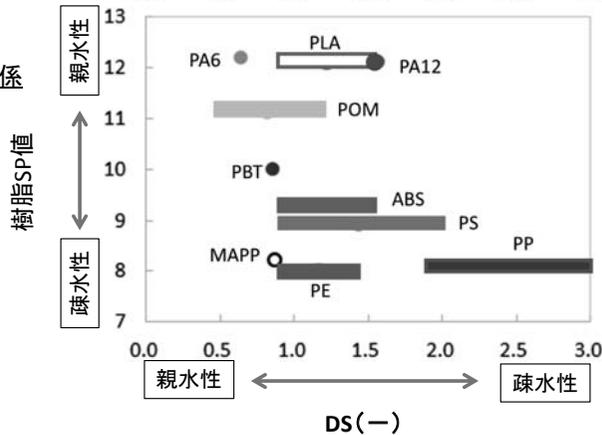
DS	HDT(°C)		線熱膨張・CTE(ppm/K)		
	0.45MPa	1.8MPa	0-100°C	0°C近辺	100°C近辺
-	75.3	53.4	145	125	158
0	102	71.0	113	107	113
0.3	124	83.0	79.0	84.7	63.6
0.86	126	90.5	58.0	69.6	46.7
1.47	125	90.4	61.1	71.6	45.7
2.02	124	90.4	69.4	78.1	55.3

まとめ: 様々な樹脂における最適なDS値

曲げ特性における樹脂SP値と最適DSの関係



耐熱特性における樹脂SP値と最適DSの関係



「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～

星光 PMC (株)

片岡 弘匡氏

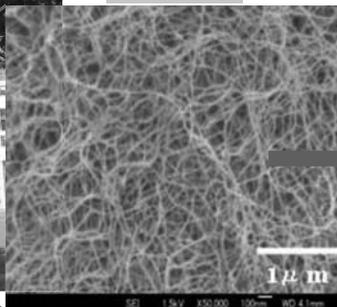
マスターバッチ法によるPP樹脂の補強

星光PMC 片岡弘匡

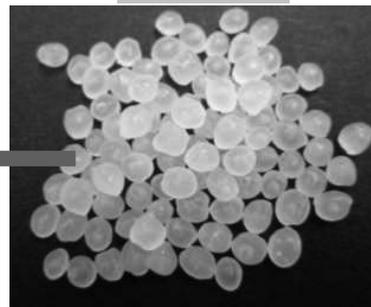
諸言



CNF



Resin



- 軽量かつ高強度な材料
- 天然由来の材料

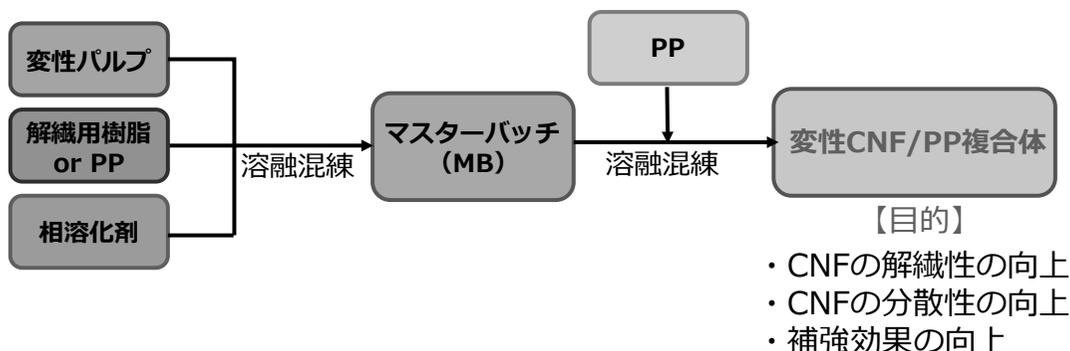
CNF補強樹脂

アプローチ

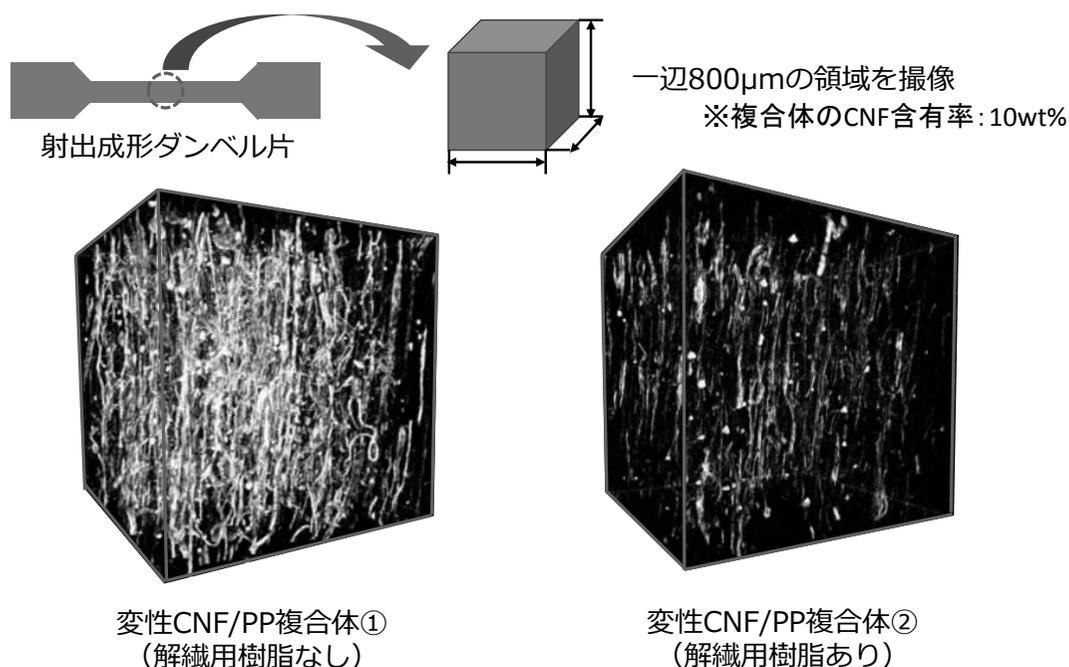
本検討のコンセプト

変性パルプと、その解繊性に優れた樹脂（解繊用樹脂）を予め混練してマスターバッチ（MB）を作製し、それをPPで希釈することで、CNFがPP中でよく分散した複合体を作製する。

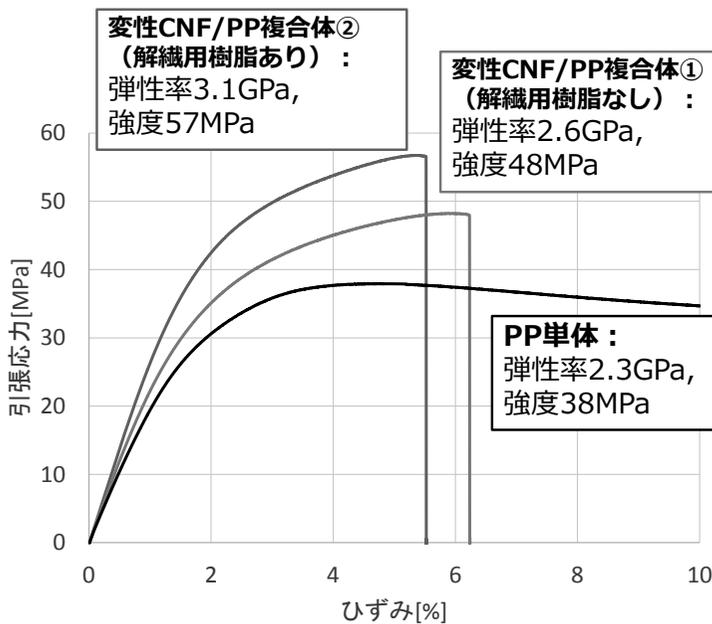
サンプル作製方法



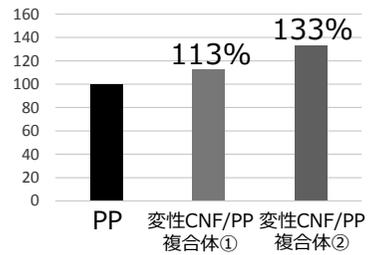
変性CNF/樹脂複合体のX線CT観察



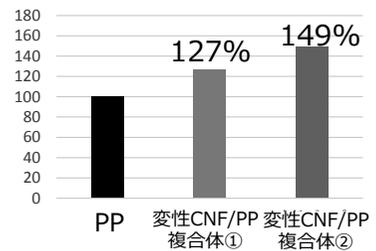
変性CNF/樹脂複合体の引張特性



引張弾性率の相対値

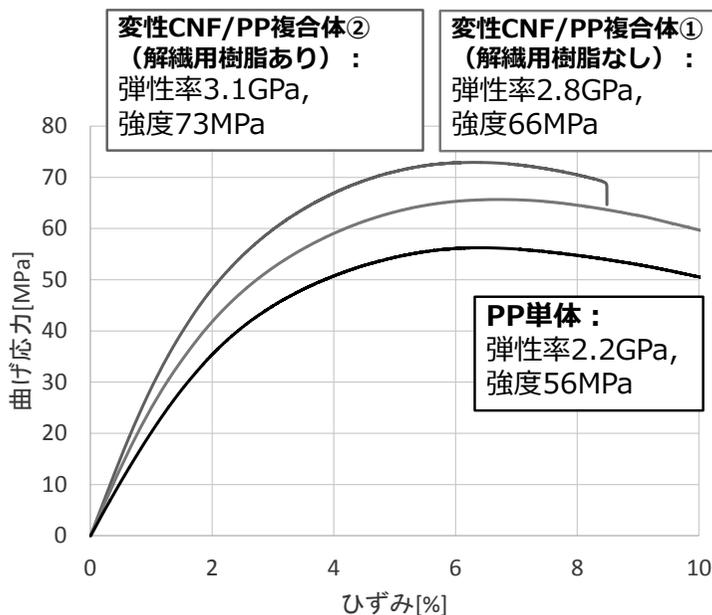


引張強度の相対値

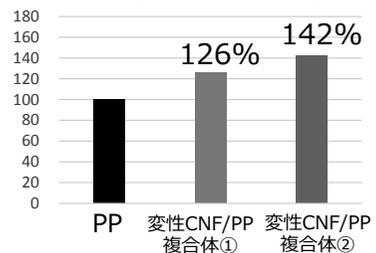


※複合体のCNF含有率: 10wt%

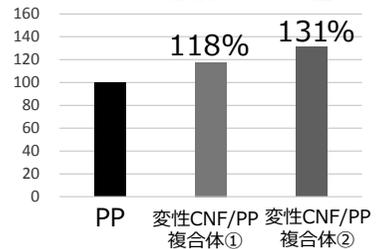
変性CNF/樹脂複合体の曲げ特性



曲げ弾性率の相対値

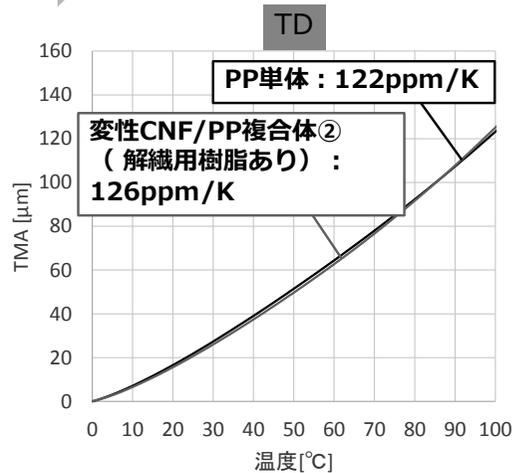
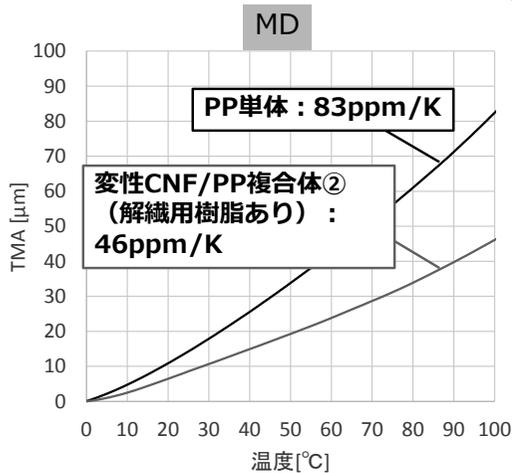
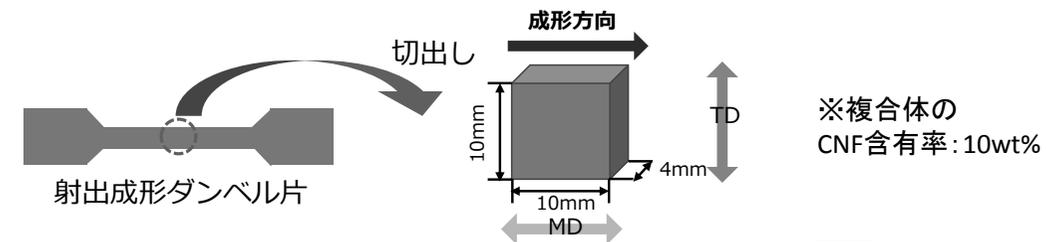


曲げ強度の相対値



※複合体のCNF含有率: 10wt%

変性CNF/樹脂複合体の線熱膨張率



結言

- ◎ 変性パルプと、その解繊性に優れた樹脂を予め高濃度で混練し、変性CNFのMBを作製した。
得られたMBとPPを混練・複合化することで、複合体中でCNFがよく解繊・分散した変性CNF/PP複合体を作製することに成功した。
- ◎ 得られた変性CNF/PP複合体は、PP単体に比べ、引張・曲げ特性が大きく向上した。また線熱膨張率等の熱特性も向上した。

「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～

(地独) 京都市産業技術研究所

伊藤 彰浩氏

CNF強化ナイロン樹脂の 発泡成形

(地独)京都市産業技術研究所
高分子系材料チーム
次席研究員 伊藤 彰浩

PA6の発泡成形

PA6

融点: 約220°C

- 成形温度230~250°C
- 化学発泡剤の分解温度に対し高温
- 温度に制約のない物理発泡を適用

PA6の発泡成形方法

- ・工業的には射出発泡成形、押出発泡成形による連続生産が中心
- ・昨年度は、ラボスケールバッチ式N₂物理発泡を検討
- ・今年度は、N₂物理発泡射出成形(コアバック法)を検討

本プロジェクトで開発した材料を発泡成形

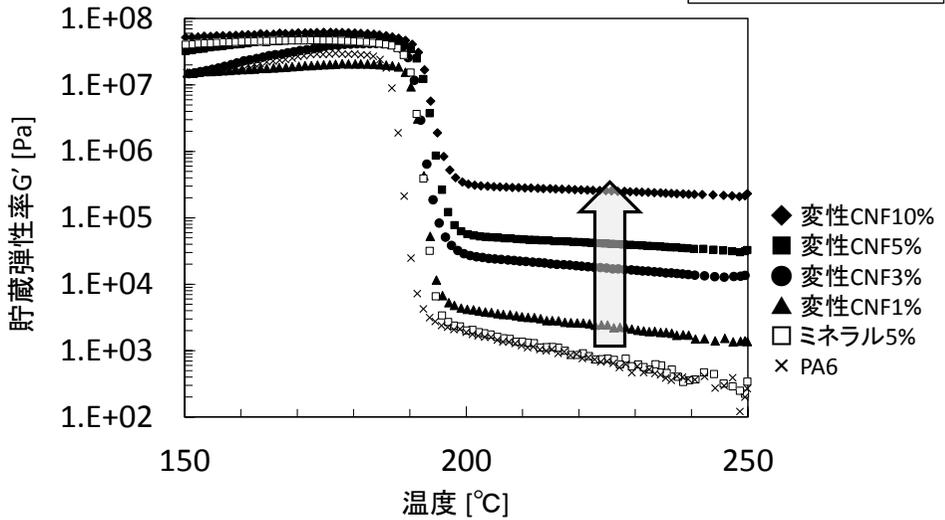


軽量・高弾性率・高耐熱の発泡材料の開発

動的粘弾性測定

・冷却測定

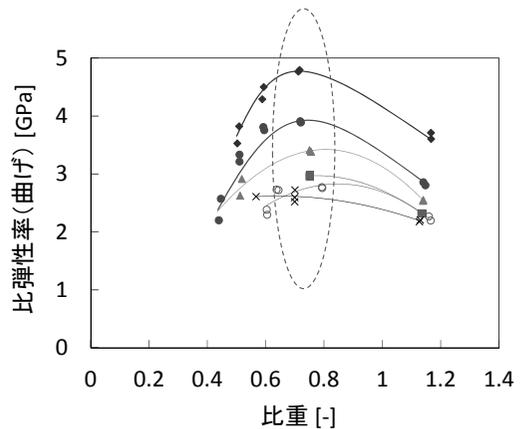
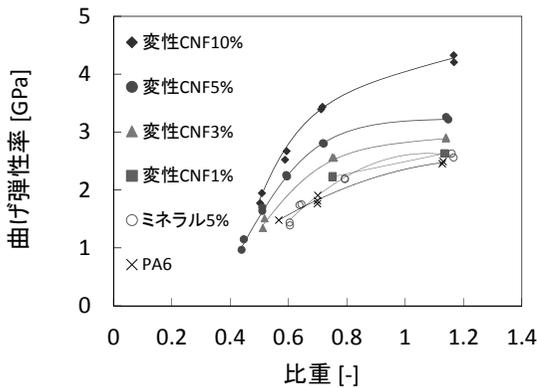
・冷却速度: 10°C/min
・周波数: 1Hz



・ミネラル複合化・・・G'はPA6と同程度の値
・変性CNF複合化・・・添加量に応じてG': ↑
・変性CNF及びミネラル複合化・・・結晶化開始温度: ↑

5

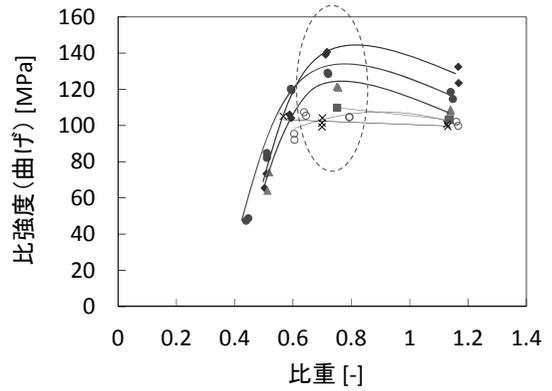
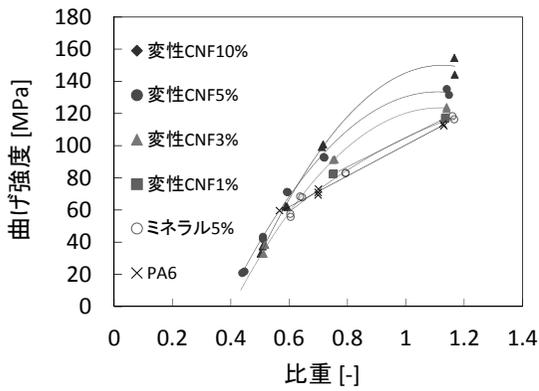
曲げ弾性率 -繊維率・比重の影響、無機フィラーとの比較-



・曲げ弾性率は比重低下とともに減少
・比弾性率は比重低下に対して一旦上昇(変性CNF含有の方が顕著)
・比弾性率は比重に対して最大値を持つ

6

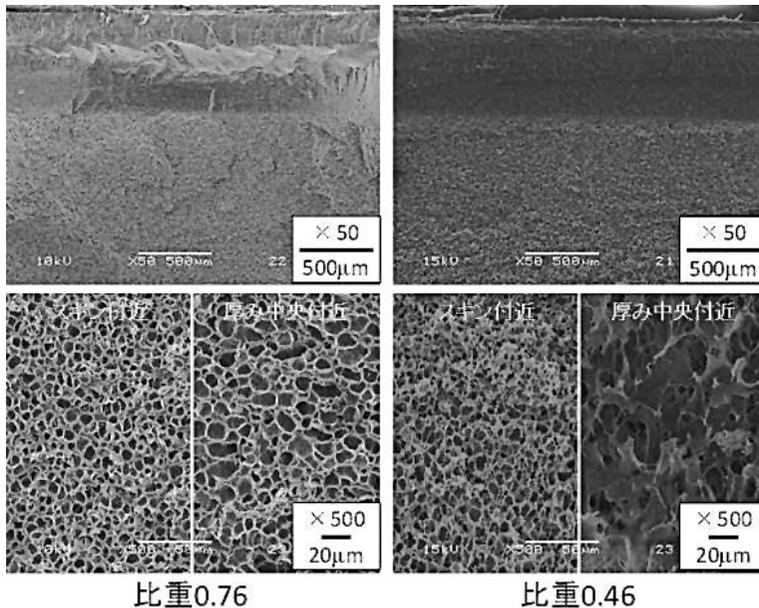
曲げ強度 繊維率・発泡倍率の影響、無機フィラーとの比較



弾性率と同様の傾向

7

気泡構造 -比重の影響-

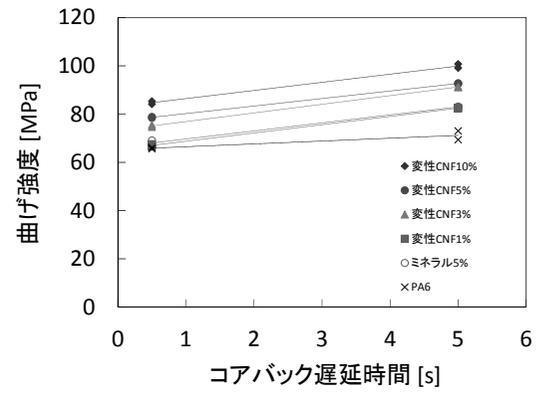
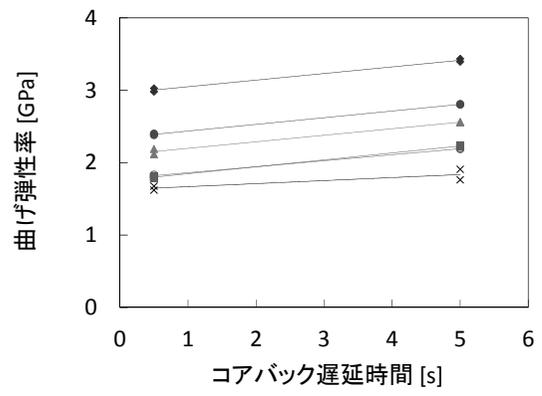


低密度(高発泡倍率)条件で厚み中央付近の気泡が連通化 → 比弾性率、比強度低下

8

曲げ試験 -コアバックタイミングの影響-

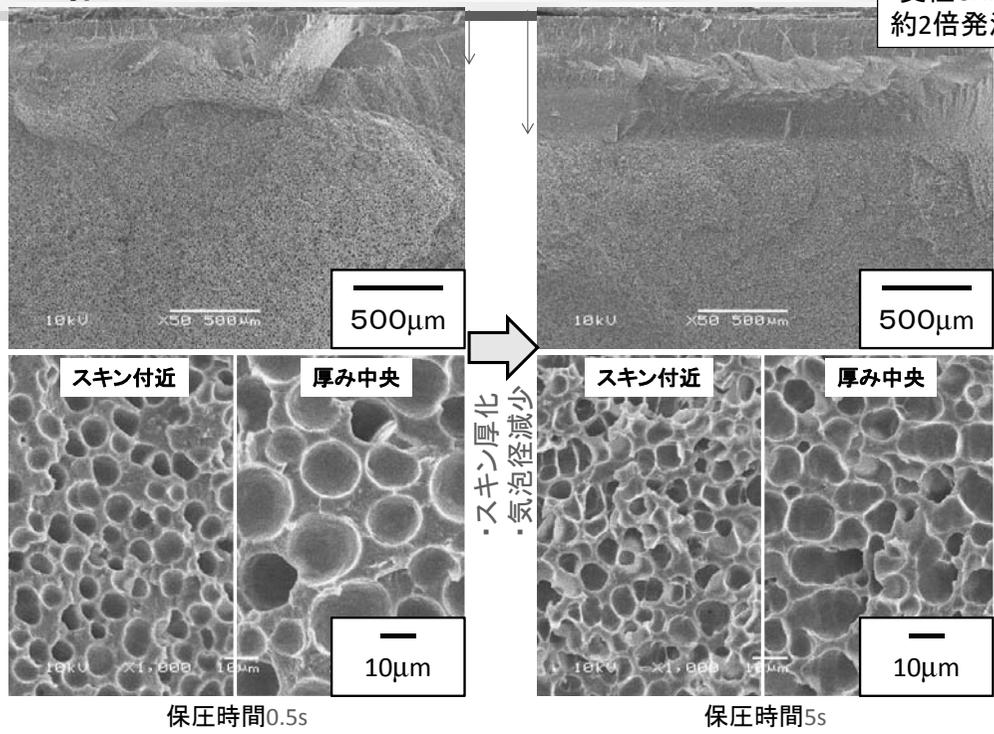
・約2倍発泡品



保圧時間が大きく異なる(0.5sと5s)場合、
弾性率、比弾性率ともに保圧時間の増加とともに上昇

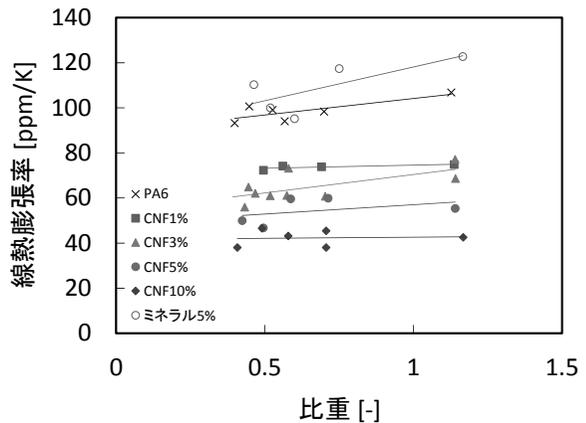
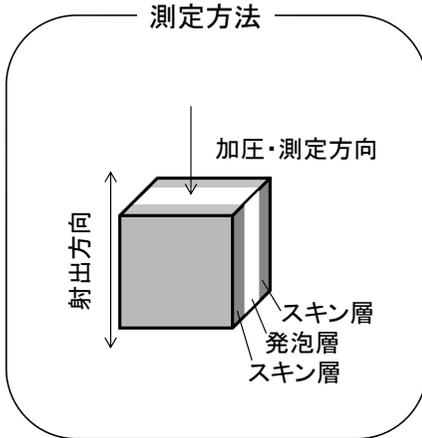
気泡構造 -コアバックタイミングの影響-

変性CNF3%
約2倍発泡品



線熱膨張率測定

・昇温速度: 5°C/min
 ・0°C~100°Cの平均熱膨張率を計算



- ・CNF含有量増加に伴い線熱膨張率が低下
- ・ミネラル: 線熱膨張率低下せず
- ・発泡(比重低下)に顕著な変化なし(若干低下)。
 → 精密部品への仕様や、金属部品のインサート成形に適する可能性

11

まとめ・今後の展望

変性CNF強化PA6の射出発泡成形について...

- ・気泡微細化、機械的・熱的特性に関して、PA6単体・無機フィラー複合化に対する優位性が示された。
- ・構造部材として部材軽量化・材料削減が期待できる。
- ・今後は、本検討で得られた基礎的な知見を、いかに実装化された複雑なスケールアッププロセスの中で生かすが重要

12

「工学との連携による農林水産物由来の物質
を用いた高機能性素材等の開発」成果発表
～農研機構・革新的技術創造促進事業
「異分野融合共同研究」～

信州大学 カーボン科学研究所

野口 徹氏

Nanocellulose Symposium 2015

第310回 生存圏シンポジウム

～農研機構・革新的技術創造促進事業「異分野融合共同研究」～
成果発表

「工学との連携による農林水産物由来の物質を
用いた高機能性素材等の開発」

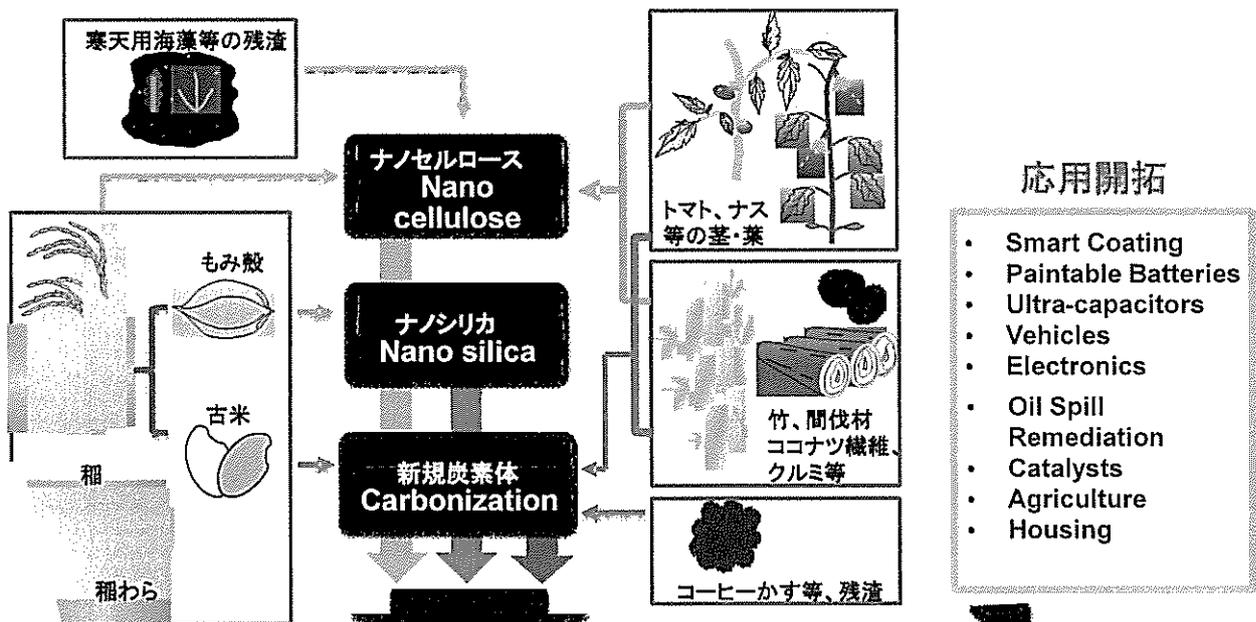
CNFエラストマーナノ複合材料の実用化開発

■日時:2016年3月22日(火) 12時20分～18時00分

■会場:京都テルサ テルサホール

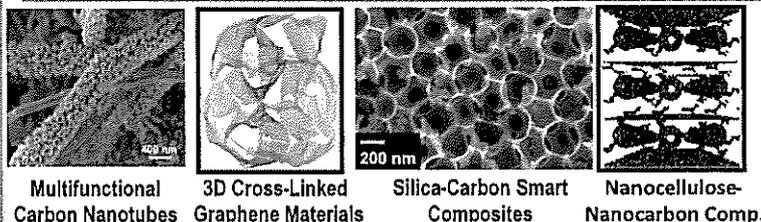
信州大学 カーボン科学研究所
野口 徹

「異分野融合共同研究」ナノアグリコンソーシアムの役割



ナノ材料とのナノ・ナノ複合 (Nano-Nano Combination)

国際的視点で日
本の農工連携研
究の戦略的展開
を推進



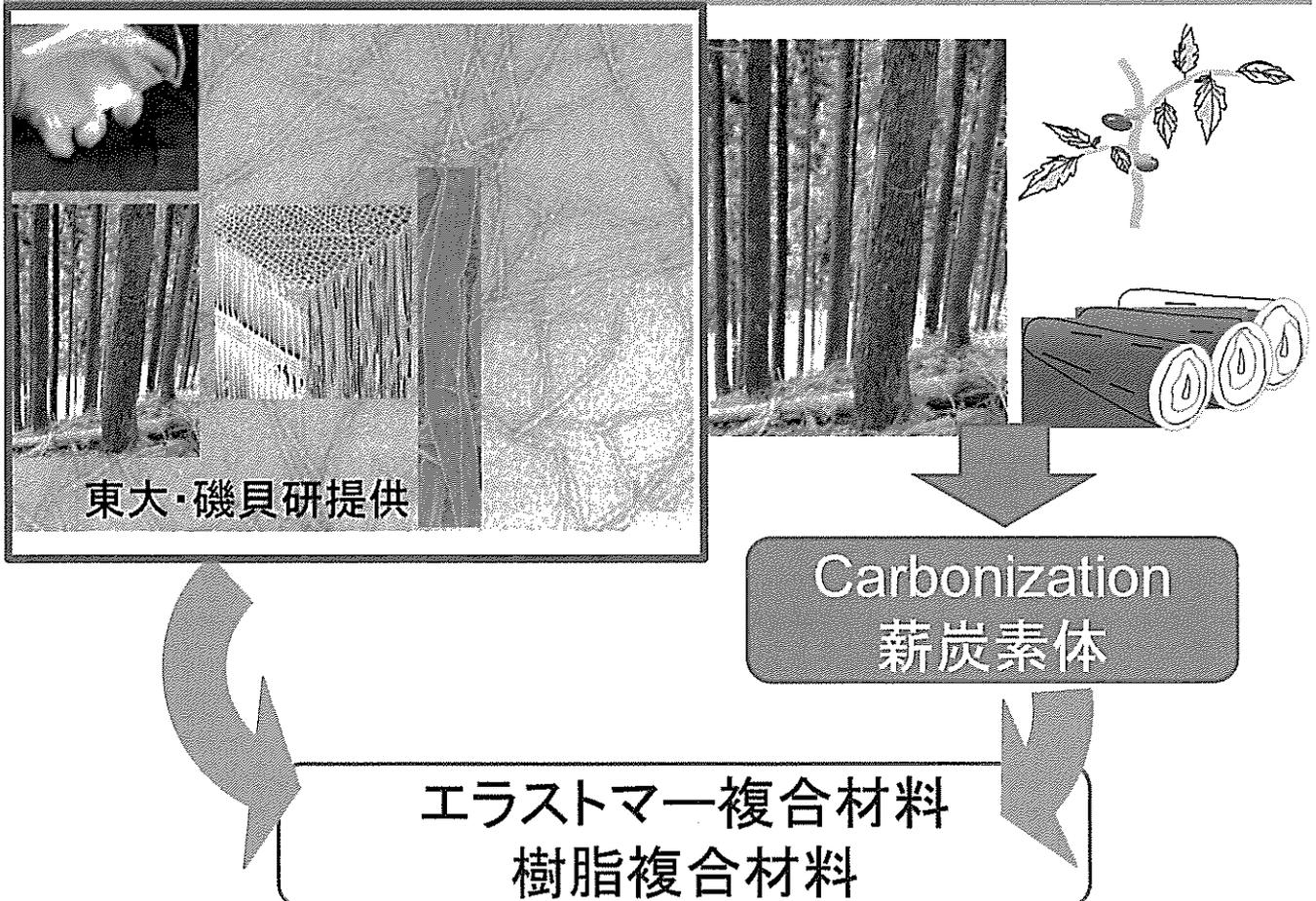
シナジー効果を発揮して
コンソーシアムの成果を
一層高める

NanoAgri
Consortium

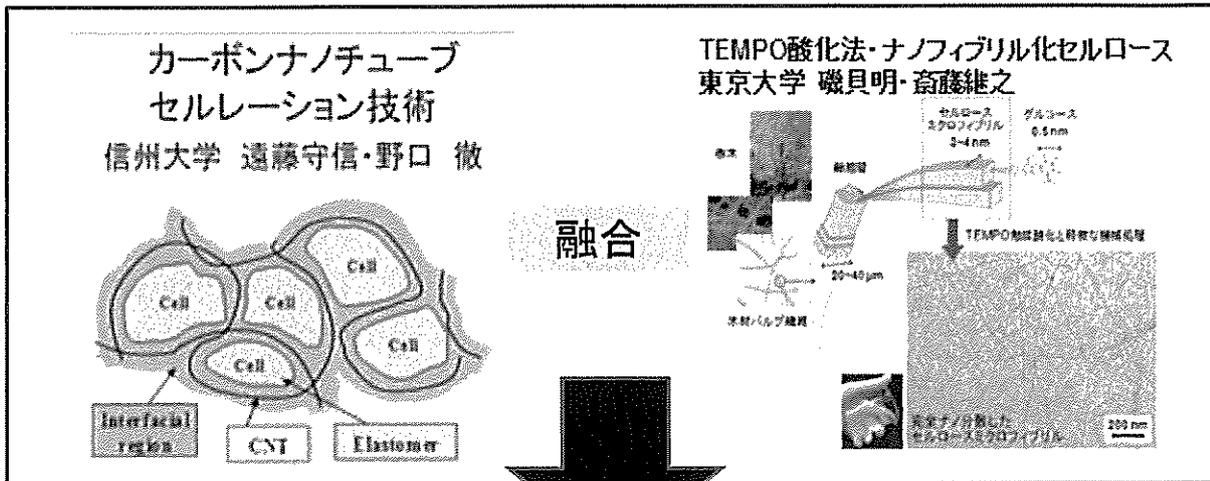
「異分野融合研究」 ◎研究体制



「異分野融合共同研究」CNF応用と薪炭素体応用



「異分野融合共同研究」 CNF複合材料のCNTセルレーション技術への応用

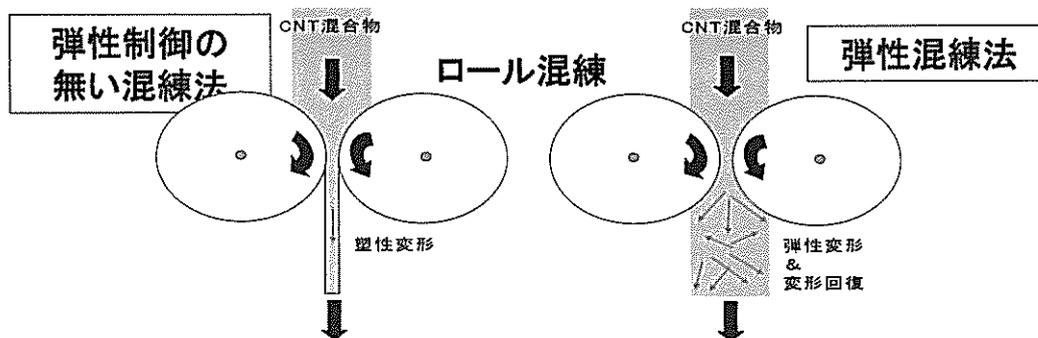


スーパーナノマテリアル
ナノナノコンポジット

「異分野融合共同研究」弾性混練法による試料作成

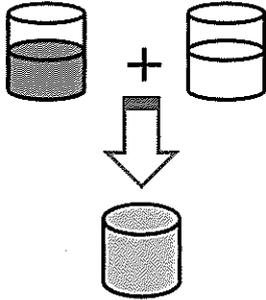
3要素制御・弾性混練法の概略

条件	物理的意味	工程
①極性（反応性）	マトリックス分子とCNTは濡れがよく結合できること	強い極性、もしくは、マトリックスを温度、せん弾力を制御して分子鎖切断しフリーラジカルを生成
②粘性（流動性）	マトリックス分子はCNT原料の空隙に容易に侵入できること	粘度低下したマトリックスにCNTをせん弾力で混合
③弾性	CNT/マトリックス混合体は負荷により変形を受けた後、負荷を取り除くと変形が回復すること	CNT/マトリックス混合体に強いせん弾力を与え、混合体に変形→回復を繰り返す。

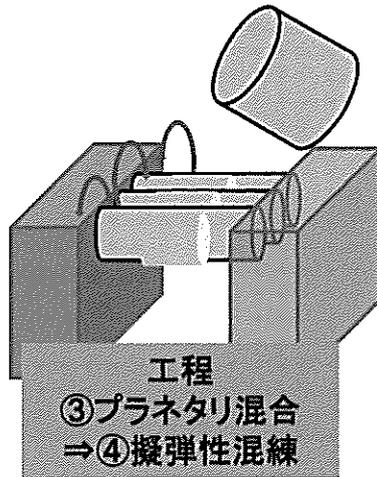


M.Endo, T.Noguchi, et.al., *Adv.Func.Mater.*, 18(2008)3403-3409
T.Noguchi, et.al., *SAE Tech.Pap.Ser.SAE-2009-01-0606*(2009)

TEMPO酸化セルローズ水溶液 + H-NBRラテックス

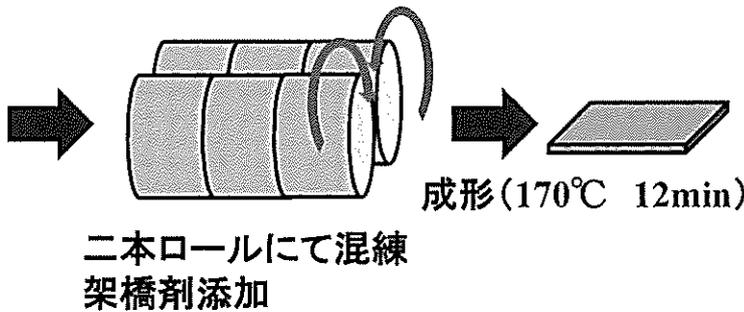
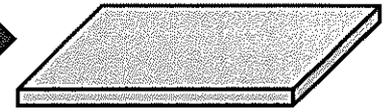


工程②
ミキサー混合



工程③プラネタリ混合
⇒④擬弾性混練

オープンにて乾燥
50°C 3~day
さらに真空オープンにて
乾燥 40°C 1~day



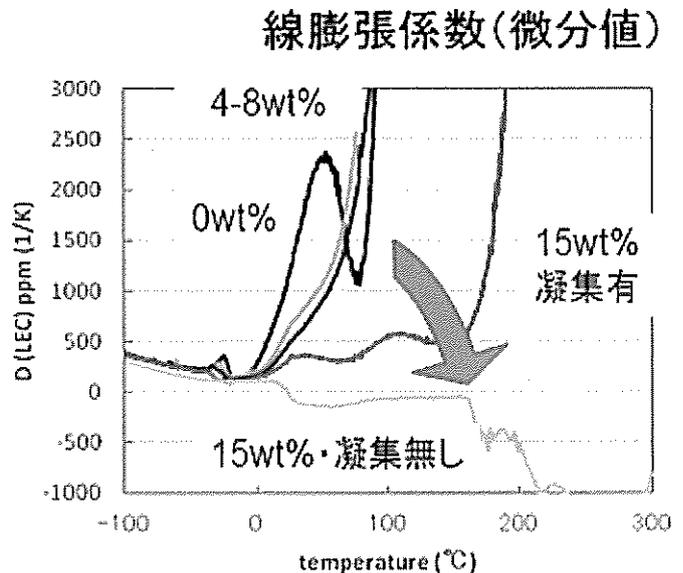
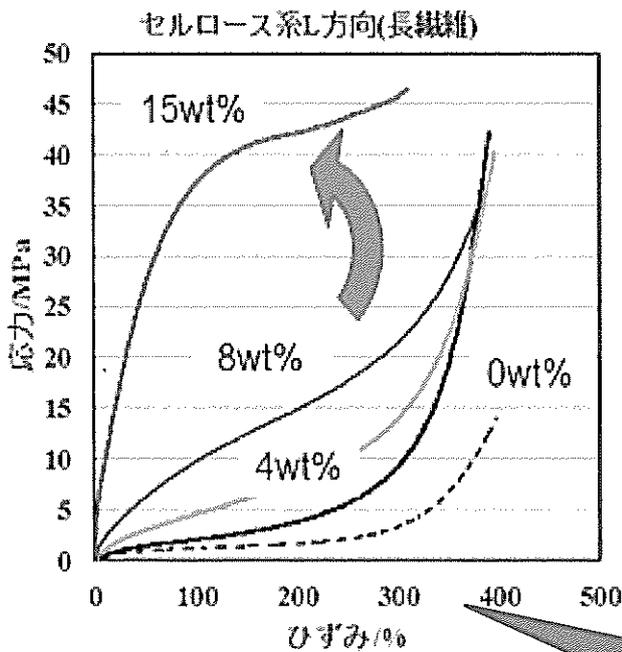
二本ロールにて混練
架橋剤添加

成形 (170°C 12min)

評価項目

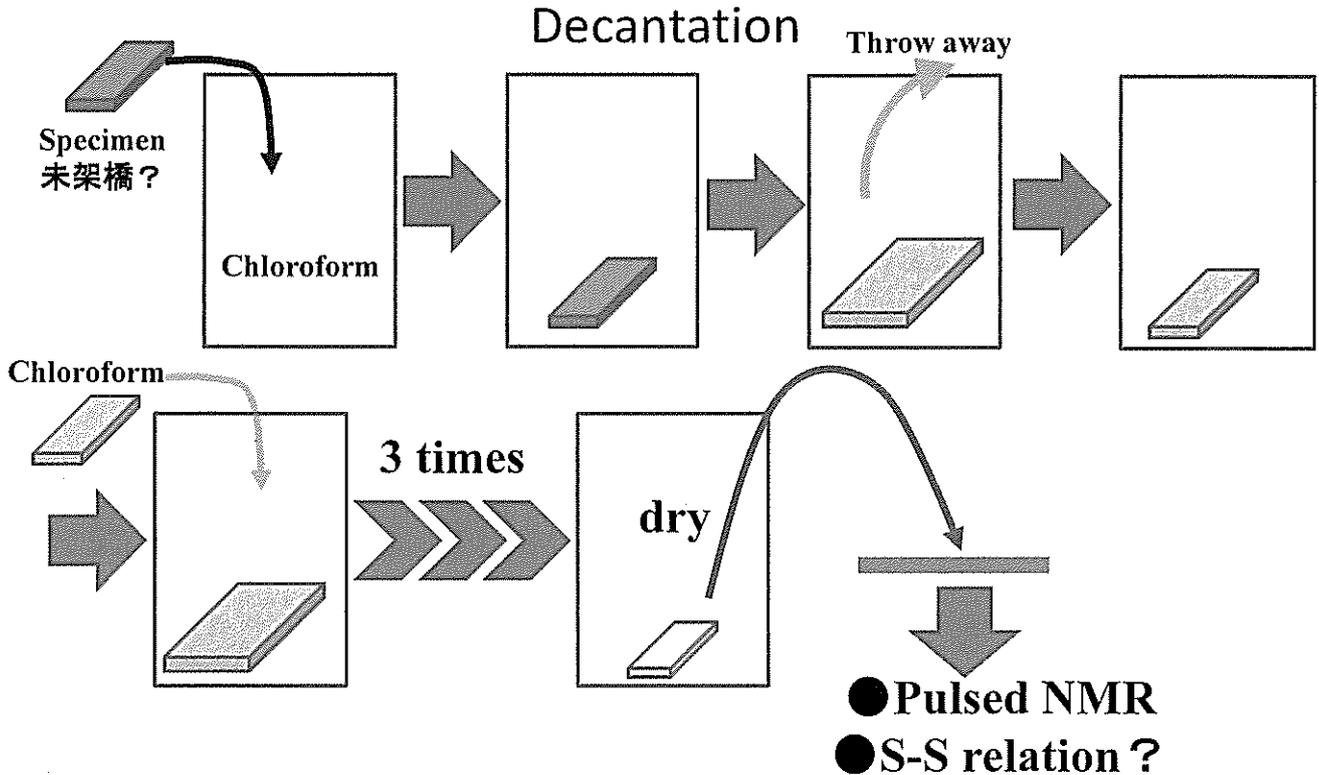
- ・引張試験 (室温、120°C)
- ・引裂き試験 (室温、120°C)
- ・動的粘弾性測定 (-100~300°C ±0.05%ひずみ 1Hz)
- ・疲労試験 (切込みあり) (120°C)
- ・クリープ試験

「異分野融合共同研究」CNFセルレーション検証



ナノサイズ効果?!

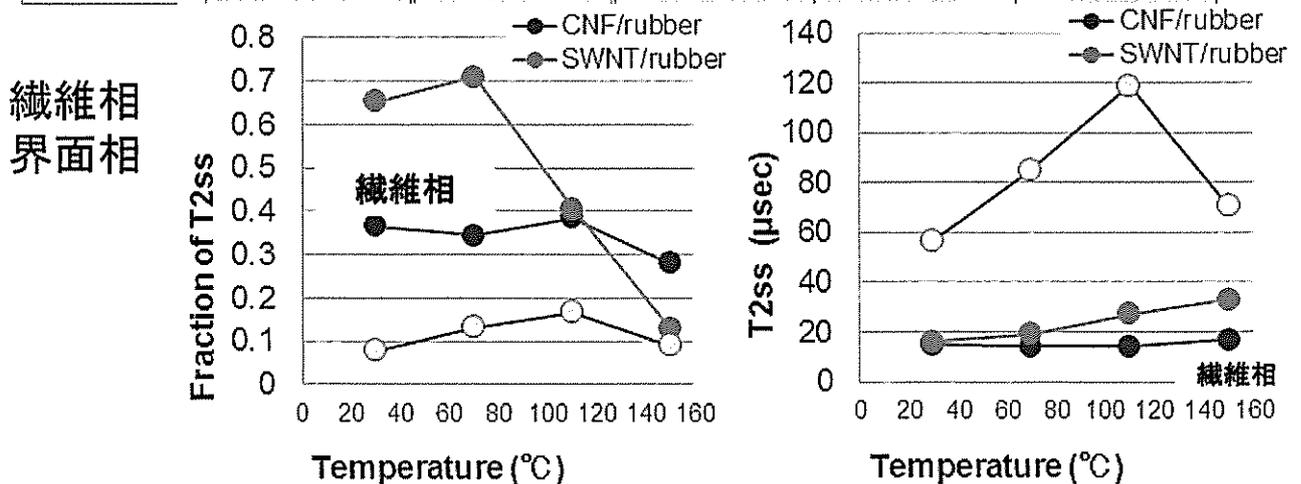
「異分野融合共同研究」 構造解析:デカンテーションによる不溶成分の抽出



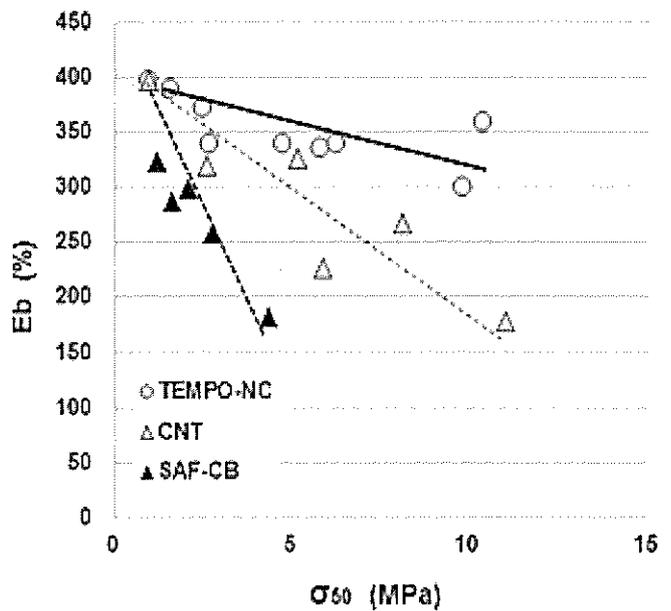
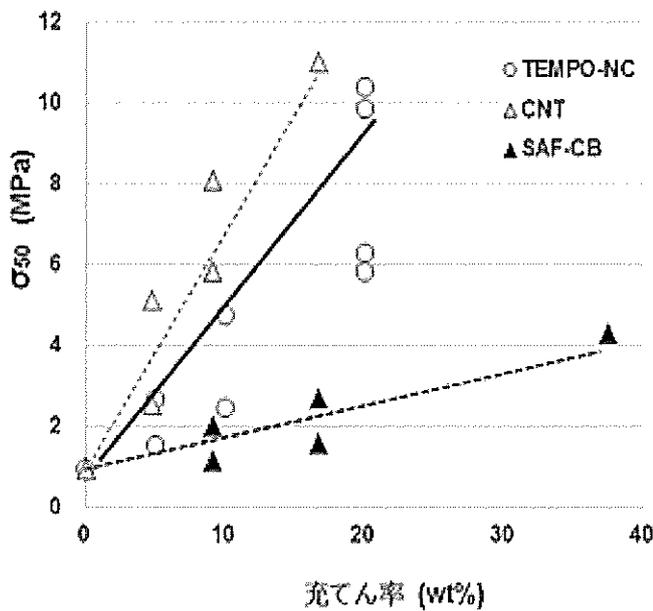
「異分野融合共同研究」 パルス法NMRによる構造解析:分子運動性解析

デカンテーションによる抽出サンプルのパルスNMR分析

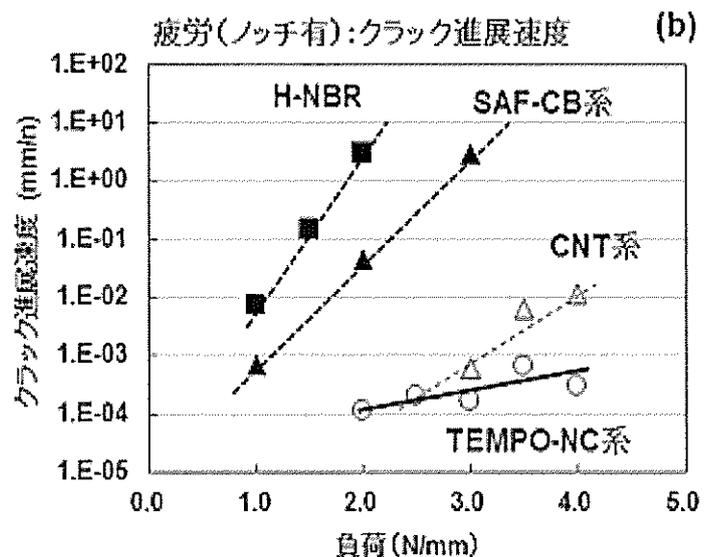
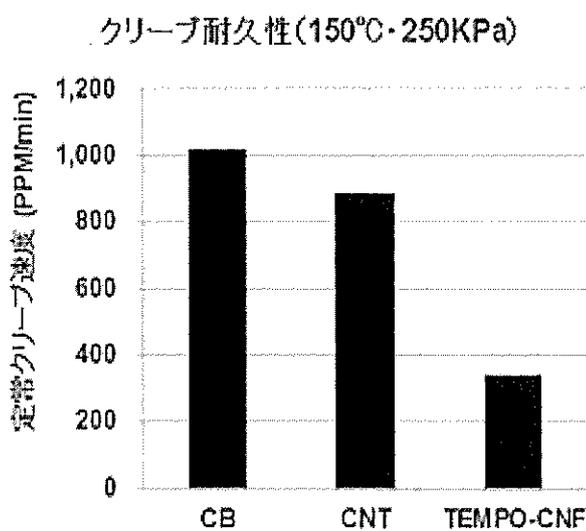
110°C		繊維	ゴム相		
			界面相	網目鎖	非網目鎖
T2	CNF系	14	119	378	714
(μsec)	SWNT系	無し	27	87	241
Fraction	CNF系	0.386	0.167	0.246	0.202
	SWNT系	無し	0.406	0.372	0.221



「異分野融合共同研究」 エラストマー複合材料の物性：剛性と柔軟性



「異分野融合共同研究」 エラストマー複合材料の物性：クリープ耐性静と動的疲労



複合材料のフィラーとして

カーボンブラック
1,100～1,500 万トン

ガラス繊維
約70万トン

炭素繊維
約10万トン

アラミド繊維
約4万トン

カーボンナノチューブ
約200トン



本研究は農研機構・生研センター「革新的技術創造促進事業(異分野融合共同研究)」の支援を受けて行った。

END

「工学との連携による農林水産物由来の物質
を用いた高機能性素材等の開発」成果発表
～農研機構・革新的技術創造促進事業
「異分野融合共同研究」～

農林水産省 森林総合研究所

林 徳子氏

革新的技術創造促進事業（異分野融合共同研究）
工学との連携による農林水産物由来の物質を用いた高機能性素材等の開発

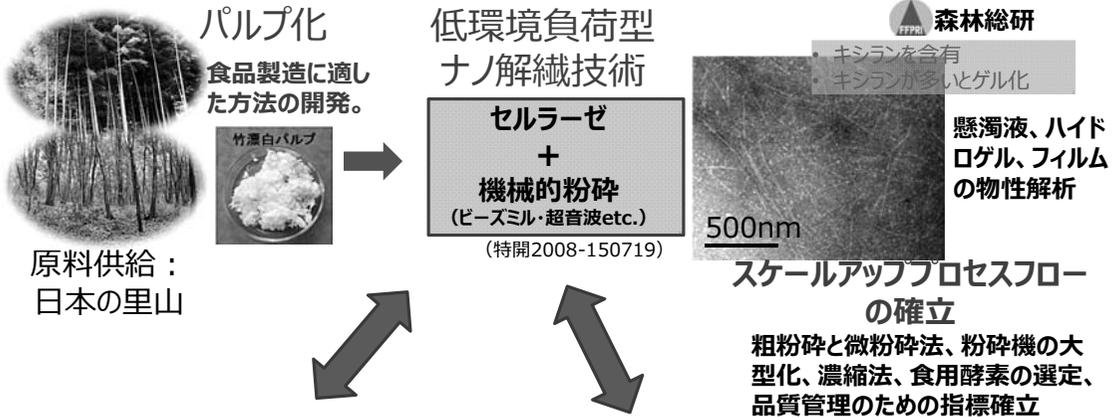
補完する拠点研究機関の試験研究計画名：
「農林水産物由来のナノ材料の創成と応用の開拓」

補完研究計画名： 「物理処理と酵素処理を併用した木質材料由来 ナノファイバーの食品等への応用」

研究グループ名：ナノファイバー食品コンソーシアム

構成員： 独立行政法人森林総合研究所
 学校法人昭和女子大学
 伊那食品工業株式会社

竹、国産広葉樹についての前処理・解繊技術の確立およびスケールアップ



ナノセルロースの安全性確認

-  昭和女子大  森林総研
- 消化管での挙動・安全性の確認 (大腸上皮細胞、マウスへの経口投与、消化管内でのNCの物性確認)
 - ヒトへの投与 

ナノセルロース利用食品等の開発

-  伊那食品  昭和女子大
- チキトロピー性に基づくさっぱりした粘性を利用した食品への応用
 - 他の多糖類との複合化による利用開発

A-(1) アントラキノンを用いないパルプ化法の確立

目的：タケ、サクラ、ナラからのナノファイバー原料であるセルロースおよびヘミセルロースの単離を行う

★ナノファイバー原料（漂白パルプ）が得られるまでの行程

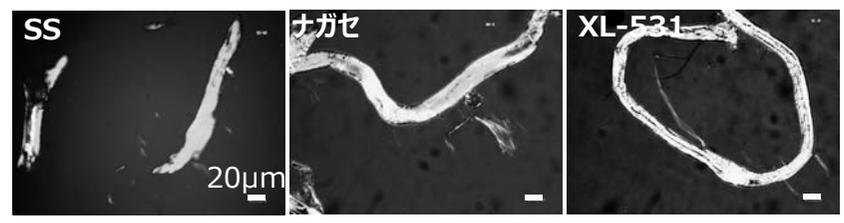


1. パルプ化（アルカリ法）：水酸化ナトリウム等のアルカリ系薬品を用いて木質繊維の解繊、リグニンの部分除去
2. アントラキノン：パルプ化におけるグニン除去を促進させる効果がある添加剤。材によってはアントラキノン不使用の場合リグニン除去が難しい。
3. 漂白：パルプ化により得られた未漂白パルプ中に含まれるリグニンを完全に除去（塩素・二酸化塩素・次亜塩素酸・過酸化水素・酸素・オゾン等）

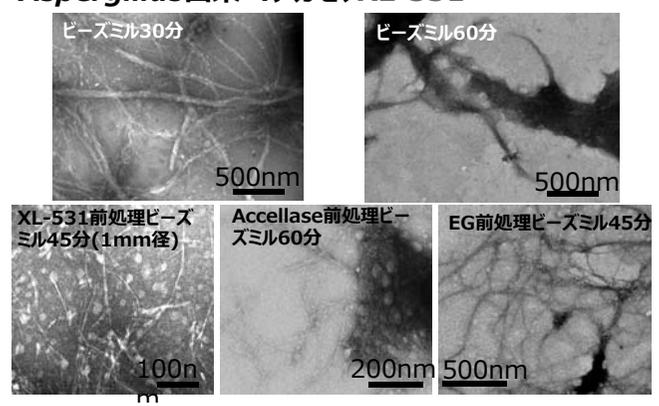
A-(2),(3)

セルラーゼの選択

食用途に利用するセルラーゼの中からフィブリル化しやすいものを選択



セルラーゼ(食用途)
*Trichoderma*由来：SS、Accellerase → *Aspergillus*由来の方がフィブリル化しやすい
*Aspergillus*由来：ナガセ、XL-531



フィブリル長さ：
 Accellerase < XL-531 < EG*

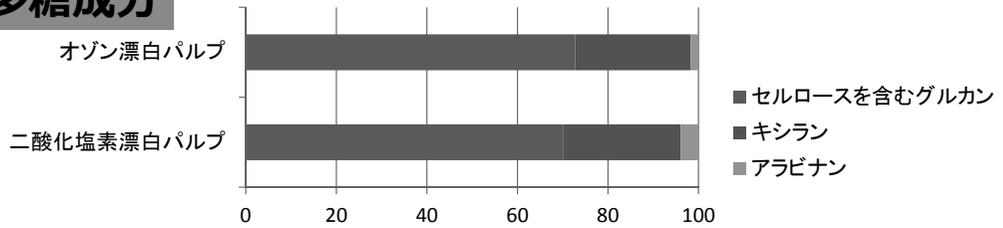
* EG: NS-51137(Novozymes社)はGHF45の酵素。食用不可。

パルプの成分分析

	二酸化塩素漂白パルプ	オゾン漂白パルプ
水分	71.5%	75.6%
粗たんぱく質	0.1%未満	0.1%未満
粗脂肪	0.2%	0.2%
粗繊維	22.8%	19.1%
粗灰分	0.1%未満	0.1%未満
ナトリウム	16.3 mg/100 g	検出せず
リン	検出せず	検出せず
鉄	0.25 mg/100 g	0.23 mg/100 g
カルシウム	5.3 mg/100 g	28.9 mg/100 g
カリウム	検出せず	検出せず
マグネシウム	1.9 mg/100 g	6.4 mg/100 g
銅	0.02 mg/100 g	0.07 mg/100 g
塩素	14 mg/100 g	22 mg/100 g
亜鉛	0.07 mg/100 g	0.22 mg/100 g
マンガン	0.20 mg/100 g	0.02 mg/100 g

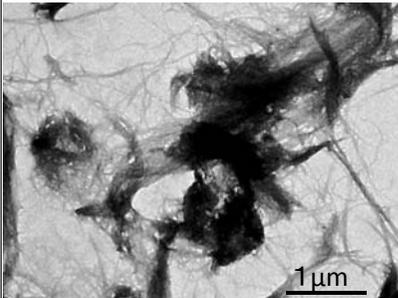
※鉛、ヒ素、亜鉛について測定を検討（検出感度も考慮する）

多糖成分

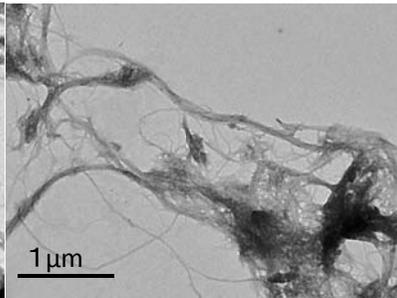


異なる漂白処理後に作成されたCNF(TEM観察)

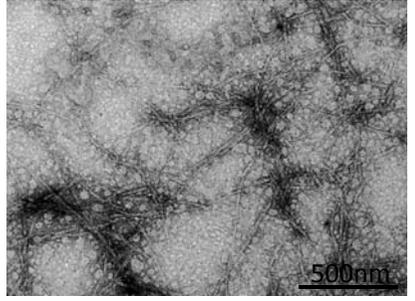
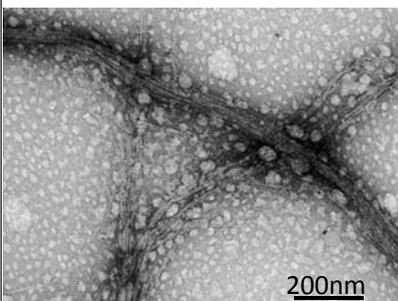
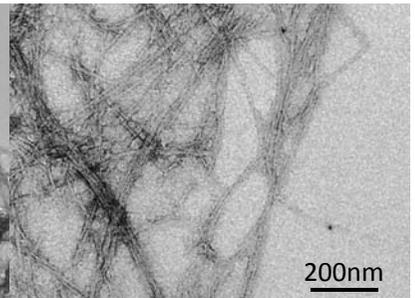
タケ (ClO₂, XL, BM)



タケ (O₃, XL, BM)



タケ (ClO₂, XL, BM→EG/US)

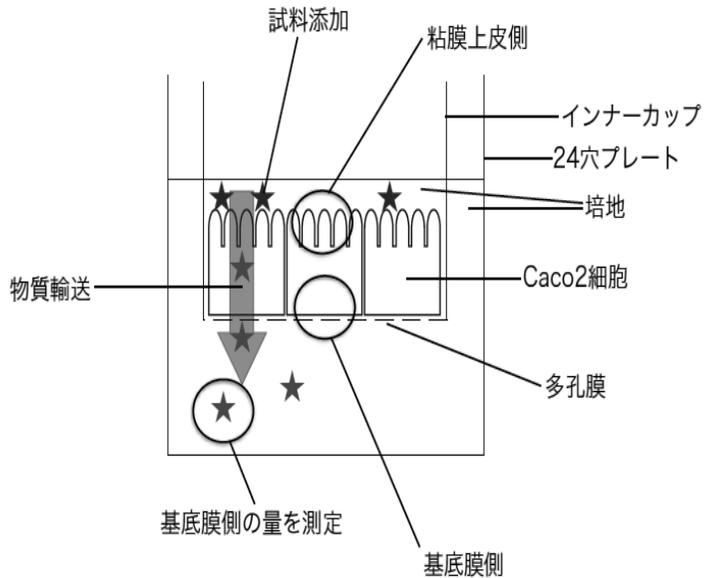


B-(1) 腸管上皮細胞上でのNCの挙動解明

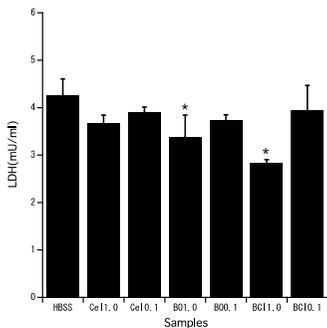
腸管粘膜モデルの概念

Caco-2細胞とは・・・

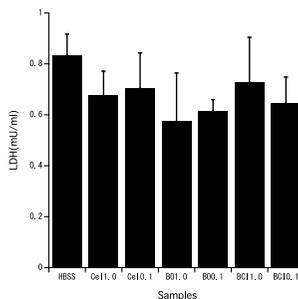
ヒト結腸癌由来。
 培養により腸管上皮様に分化する。
 小腸における腸管機能をスクリーニング的に探索する細胞モデルとして、広く用いられている。
 27年度は、腸管上皮細胞上でのNC投与によるアレルギーの有無等を解明する。



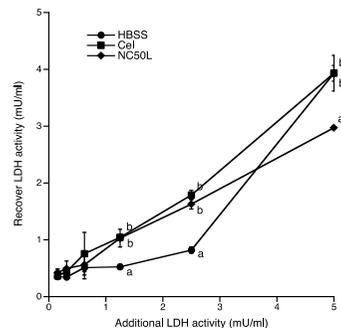
細胞障害性の測定・LDHの添加回収試験



HBSSに懸濁したBO、BCI及びCelによるCaco-2のLDH活性、n=4, *: 0.05>p



HBSSに懸濁したBO、BCI及びCelによるRBL2H3のLDH活性 n=4, *: 0.05>p



HBSS, Cel, NC50LによるLDHの添加回収試験、n=3, different mark: 0.05>p

- 細胞障害の指標には、細胞が障害を受けた際に放出する乳酸脱水素酵素LDHを用いた。
- PBS, HBSSに懸濁したNCと市販セルロース(Cel)では、Caco-2からのLDH放出量はNCが少ない。
- LDH添加回収実験からNCとCellのLDH活性は、放出されるLDH量が同等である場合、差はない。
- 従って、NCの細胞毒性は非常に低く、さらに腸管粘膜の保護作用を有する可能性が示された。

B- (2) マウスへの投与による消化管への影響の解明

9

NCの投与がマウス小腸に与える物理的影響を確認するとともに、繊維源として代謝系へ与える影響も確認する。

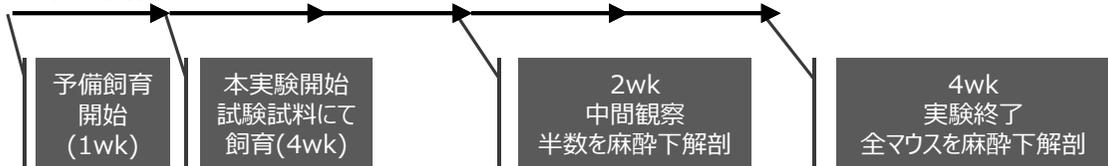
飼料組成

	組成(%)	
	対照群	実験群
タンパク質	20.0	20.0
脂質	7.0	7.0
ビタミン混合	1.0	1.0
ミネラル混合	3.5	3.5
セルロースパウダー	5.0	-
濃縮NC懸濁液	-	5.0
その他微量栄養素	0.5	0.5
糖質	63.0	63.0
合計	100.0	100.0

分析項目

- ☆飼育中
 - ・飼料摂取量と体重増加の確認
- ☆解剖後
 - ・解剖所見
 - ・小腸粘膜組織観察
 - ・血中脂質の分析
 - ・肝臓・小腸組織を用いたDNAフォーカストアレイ (メボリックチップ、アレルギーチップ等)
 - ・糞便分析

動物実験行程



B-(2) 食品利用のため、ヒト試験を目指して安全性についてのデータの蓄積

10



急性経口毒性試験： 試験群 2000, 1000, 300及び50 mg/kg

マウスへの経口投与において、LD50値は雌雄ともに2000 mg/kg超

※サンプルは、液体窒素で急速冷凍後、凍結乾燥したもの、濃度は3.3%

B- (3) NCと他の多糖類との混合によるフィルム等の新規素材開発

森林総研
タケCNF提供

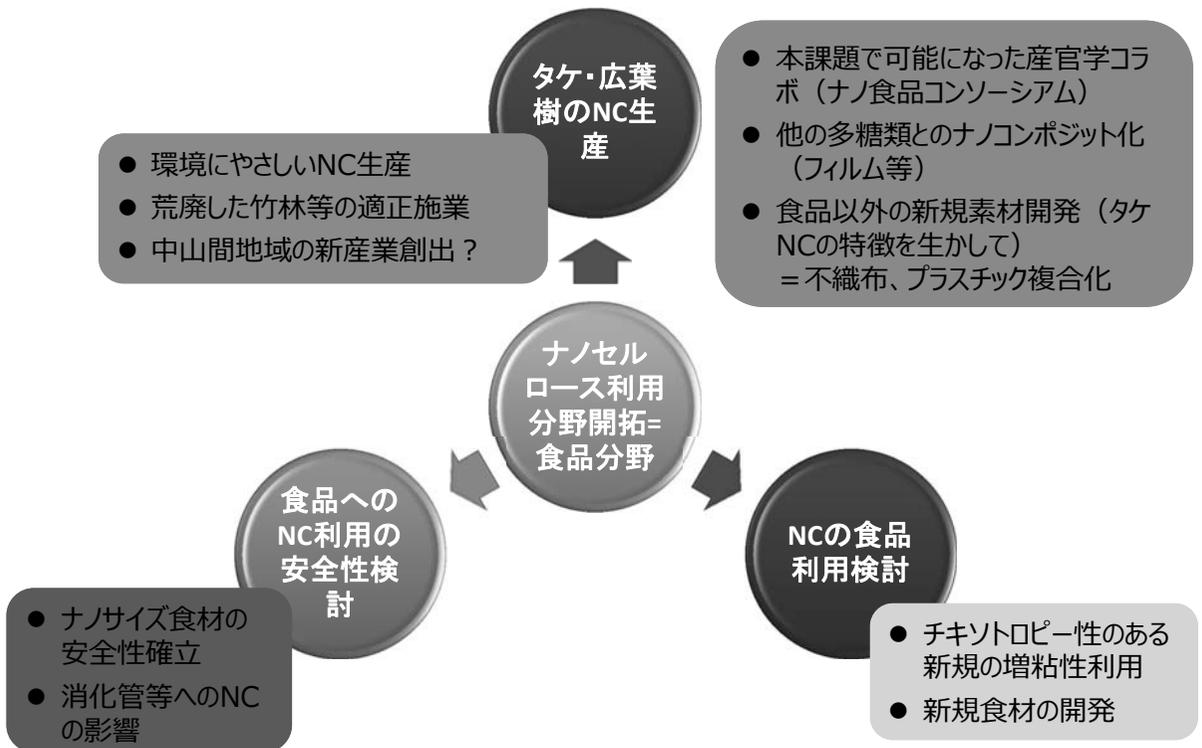


- 伊那食品工業の有する増粘多糖類についての豊富な経験に基づき、NCと親和性の高い他の多糖類との複合化してゲルあるいはフィルムを作成する。
- 高機能性ハイドロゲルあるいは高機能性フィルムとしての特徴、利用可能性を明らかにする（フィルムの測定機器を購入予定）。

食品に求められるさまざまな機能と竹ナノセルロースの可能性

機能例	用途例
分散	ドレッシング・飲料
乳化	マヨネーズ・マーガリン・ショートニング
結着	水産製品・畜肉製品
増粘	フィリング・たれ・ソース
保湿・保油	菓子生地・小麦生地
保型	クリーム・ゼリー状食品・冷菓
吸着	病態食

本課題の社会実装



「工学との連携による農林水産物由来の物質
を用いた高機能性素材等の開発」成果発表
～農研機構・革新的技術創造促進事業
「異分野融合共同研究」～

京都大学 大学院農学研究科

谷 史人氏



Nanocellulose Symposium 2016

第310回生存圏シンポジウム



『構造用CNF材料の社会実装に向けて』

ソフトマター素材としてのセルロースナノファイバーの生理機能



京都大学大学院農学研究科
谷 史人



異分野融合共同研究：工学との連携による
農林水産物由来の物質を用いた高機能性素材等の開発

【A】高度マイクロフィブリル化技術による 高機能性農林水産物素材の供給

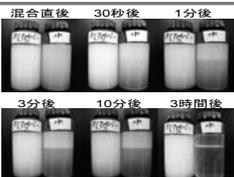
(1) 未利用農林水産物資源からのNCの調製と改質



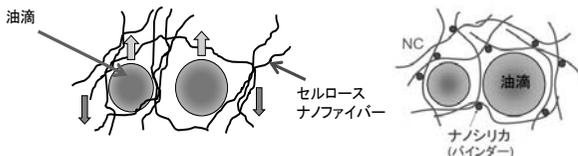
(2) NCの微視的構造解析

【B】NCのレオロジー解析とソフトマターの物性評価

(1) 基礎物性測定とデータ解析
(2) NCの分散系への応用のための基礎的解析



(3) 官能評価との対応づけと物質設計への還元



・自然環境への負荷低減化
・高齢社会におけるQOLの向上 を目指して

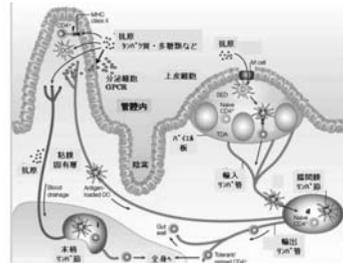


製品化に向けた実用試験



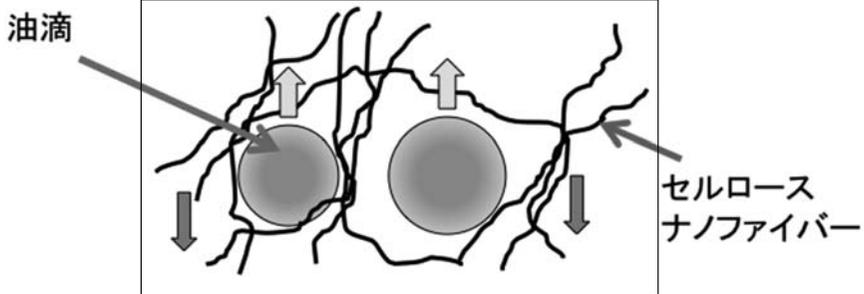
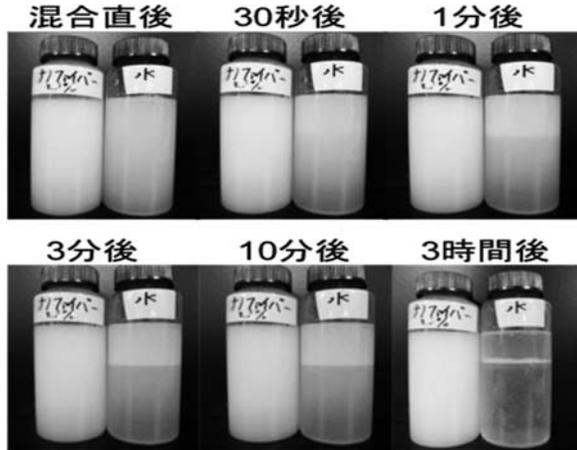
【D】生体親和性を活かした安全・安心な製品開発

(3) 安全性試験 (2) 腸内細菌叢・免疫系に対する影響の評価
(1) 消化吸収性・皮膚バリアに対する透過性の評価



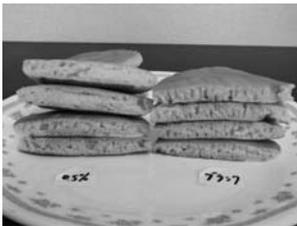
【C】NCに対する生物学的応答と安全性の評価

セルロースナノファイバーと油滴の相互作用を活かす！



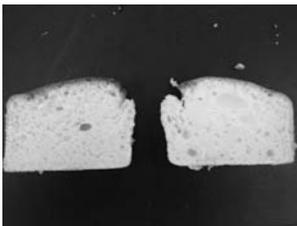
ソフトマターの社会実装イメージ

パンケーキ



生地内の気泡が抜けにくくなる。
食感がもちもちに変化。

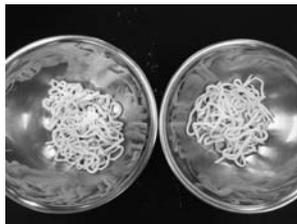
シフォンケーキ



生地内の気泡が抜けにくくなる。
食感がもちもちに変化。



うどん



麺同士の付着を防ぐ。
麺の伸びを遅らせる。



セルロースナノファイバーの作製

- 機械的解繊により製造・幅4~100nmで、長さ1~5 μm
- 木材粉をトルエン/エタノール混合溶媒に懸濁
リグニンを亜塩素酸ナトリウムで溶解
水酸化カリウムでヘミセルロースを溶解
- セルロースナノファイバー: 木材・稲わら・じゃがいも搾りかすなど
ヘミセルロース含有ナノファイバー: みかん(ペクチン)



【特徴】

- ①軽量&高強度
- ②熱による変形が少ない
- ③環境への負荷を軽減

木材由来

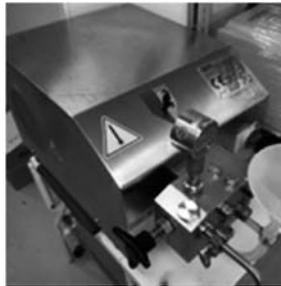
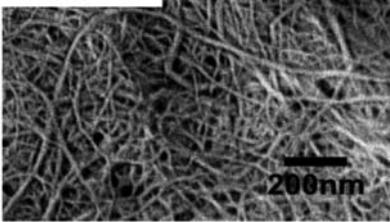
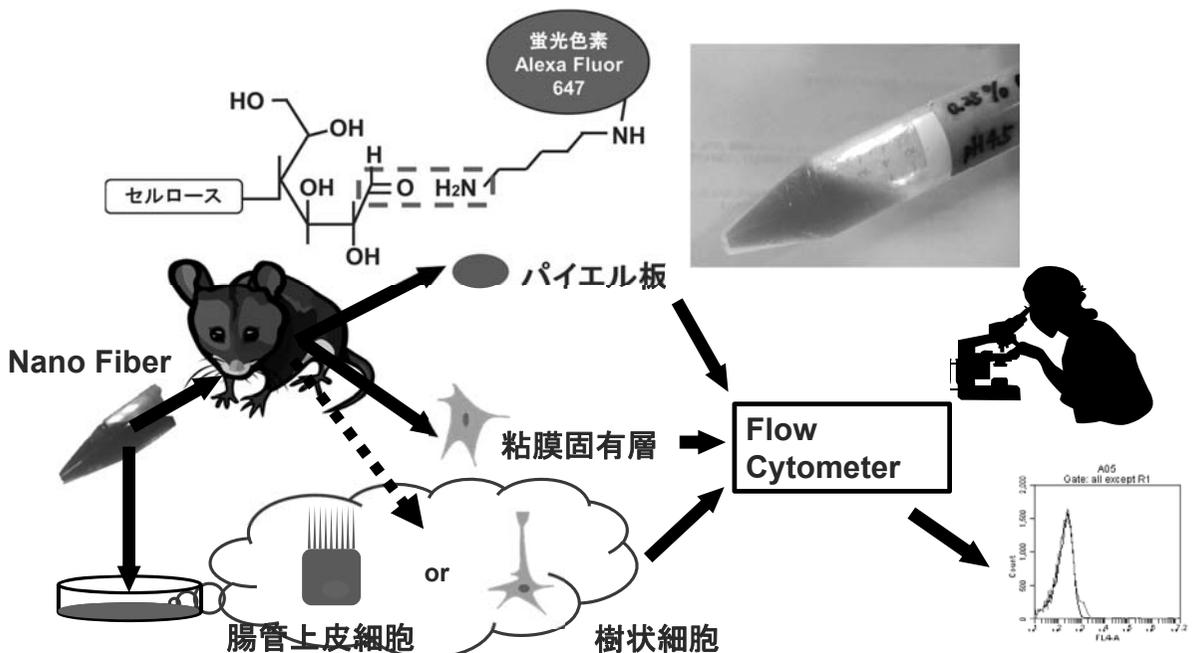


図: 高圧ホモジナイザー(左)とグラインダー(右)
(写真提供: 京大生生存圏研究所生物機能材料分野)

5

蛍光ナノファイバーの作製と生体応答の解析



腸内細菌叢に対するセルロースナノファイバーの影響

Product #	D10012G		D13070501	
	gm%	kcal%	gm%	kcal%
Protein	20	20	21	20
Carbohydrate	64	64	67	64
Fat	7	16	7	16
Total		100		100
kcal/gm	4.0		4.2	
<hr/>				
Ingredient	gm	kcal	gm	kcal
Casein	200	800	200	800
L-Cystine	3	12	3	12
<hr/>				
Cellulose, BW200	50	0	0	0
<hr/>				
Total	1000	4000	950	4000



8 wks



16 wks

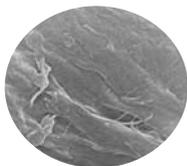
Experimental Diet

Fecal collection

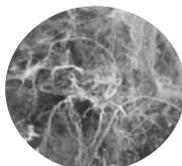
DNA extraction

Real-time PCR

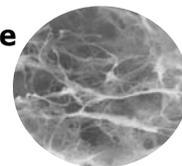
normal
 α -cellulose



cellulose
nanofibers

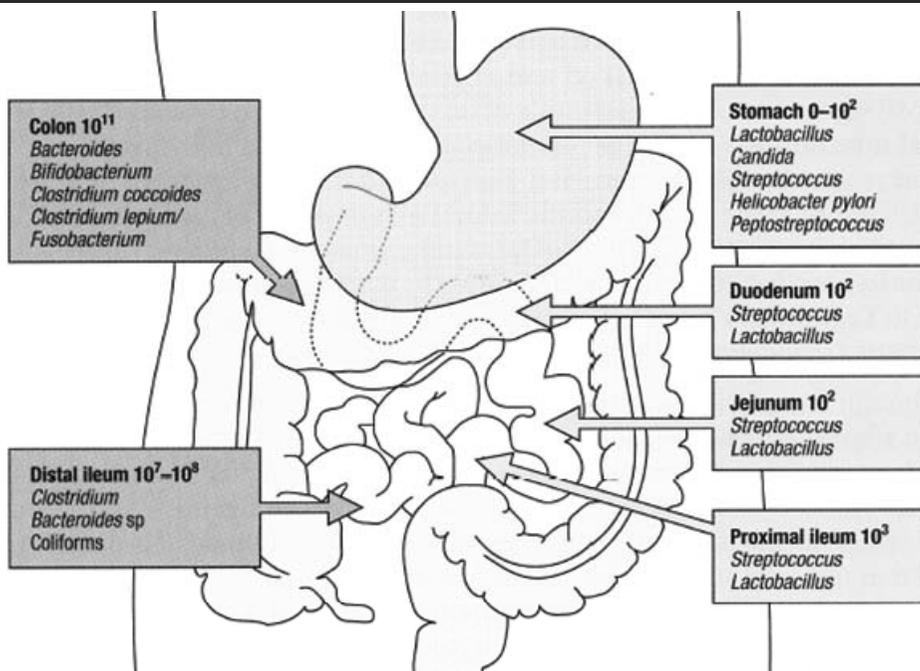


CM-cellulose
nanofibers



7

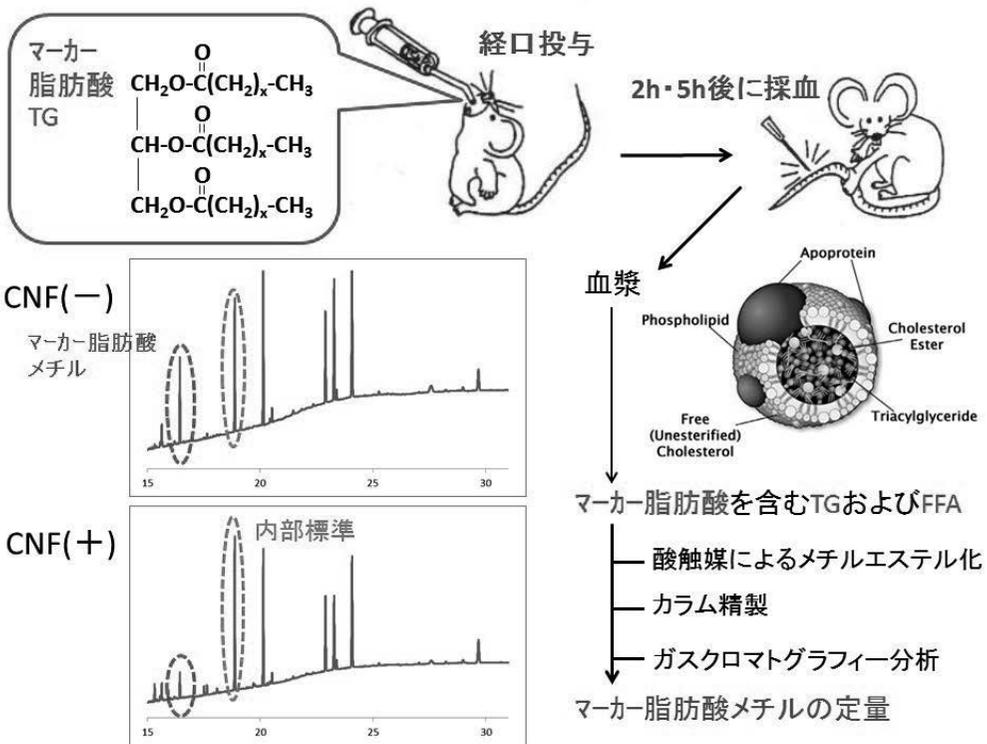
消化管内に相利共生する腸内細菌叢



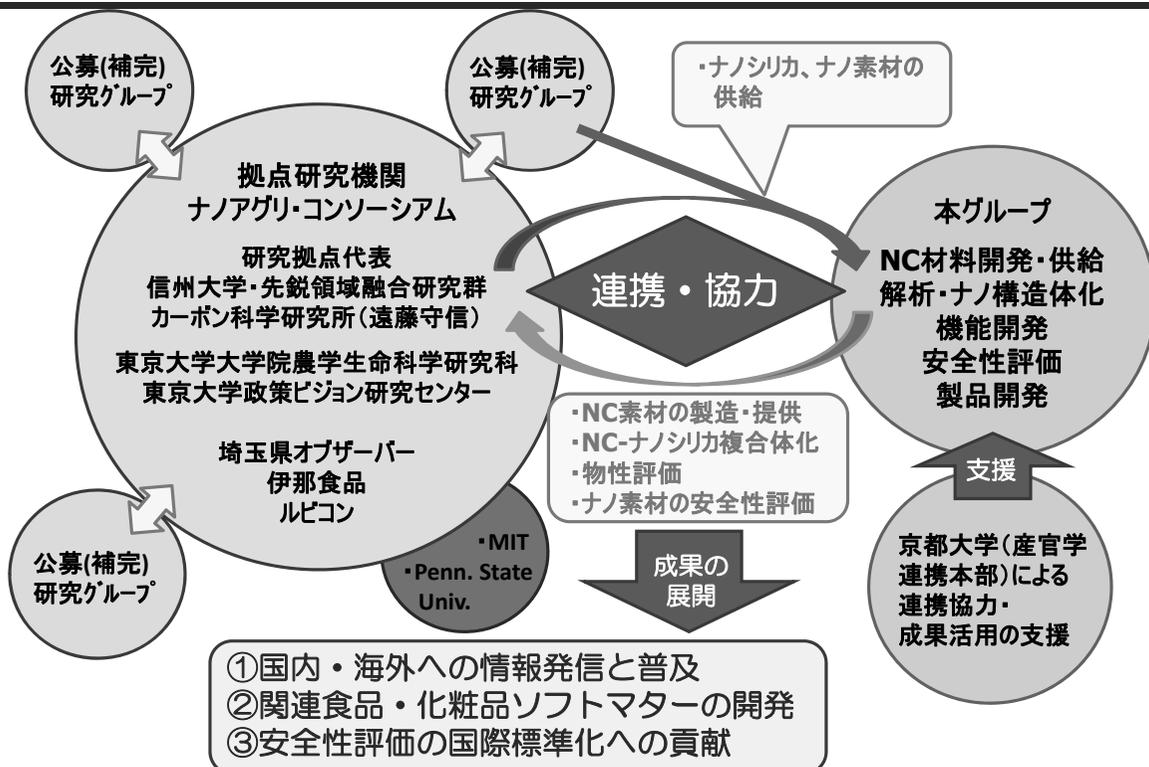
Principles of Mucosal Immunology, Smith PD *et al.* (2013)

8

脂質吸収に対するセルロースナノファイバーの影響



ソフトマター開発のための連携・協力



「工学との連携による農林水産物由来の物質
を用いた高機能性素材等の開発」成果発表
～農研機構・革新的技術創造促進事業
「異分野融合共同研究」～

DIC（株）

生熊 崇人氏

革新的技術創造促進事業（異分野融合共同研究補完研究）
工学との連携による農林水産物由来の物質を用いた高機能性素材等の開発
【Nanocellulose Symposium 2016／第310回 生存圏シンポジウム】
2016年3月22日（火） 京都テルサ テルサホール

研究グループ名：高分子分散剤/NC研究グループ

高分子分散剤による木材由来NCの 界面機能制御と樹脂複合材料への応用



研究代表：辻井 敬亘（京都大学・化学研究所）

構成員：国立大学法人京都大学
DIC株式会社
大王製紙株式会社



大王製紙株式会社

①研究目的・背景

植物(木材・農産物)由来のNC製造と素材開発

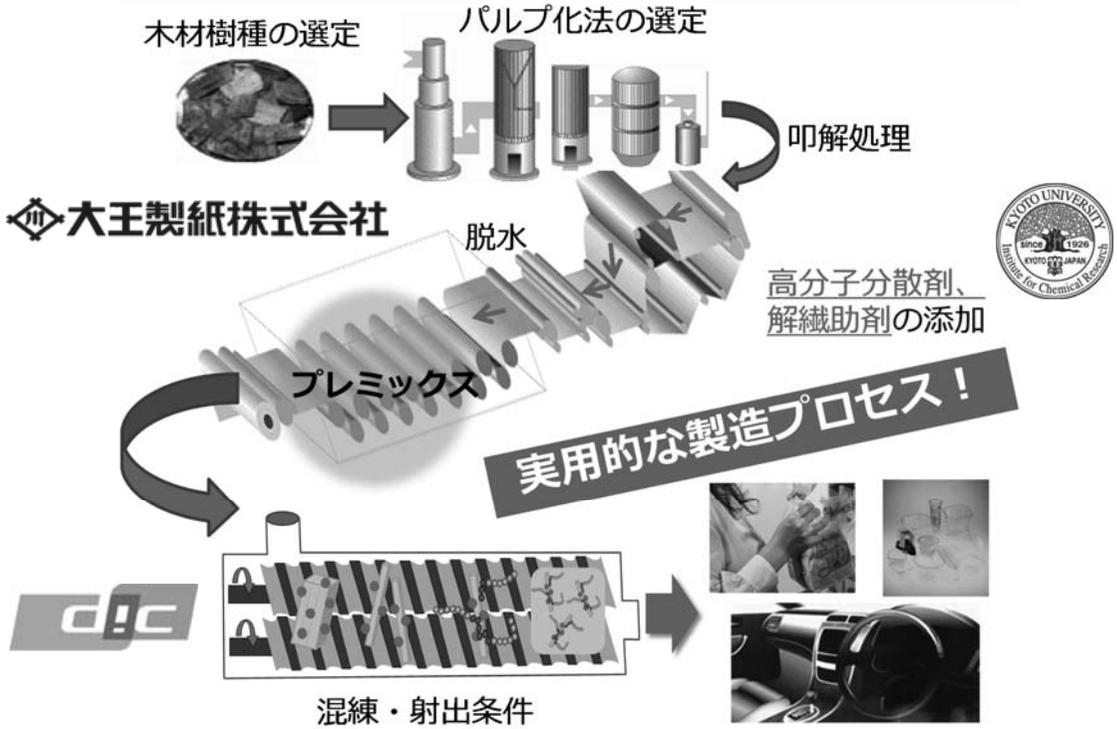


課題③
低コスト化

課題④
耐熱化

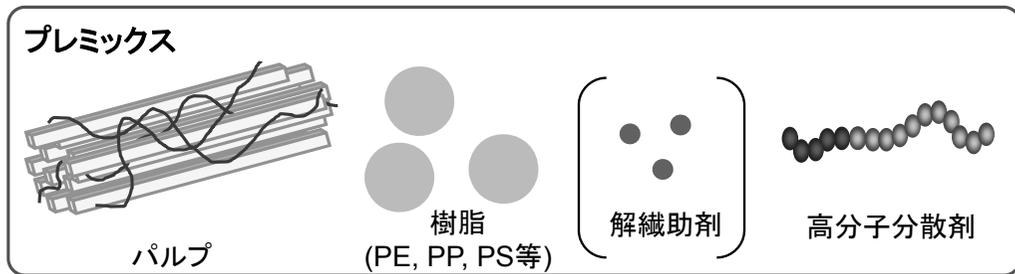
解決策 ナノ解繊・分散同時プロセス (SFCプロセス)
Simultaneous nano-Fibrillation Compounding Process

②研究体制



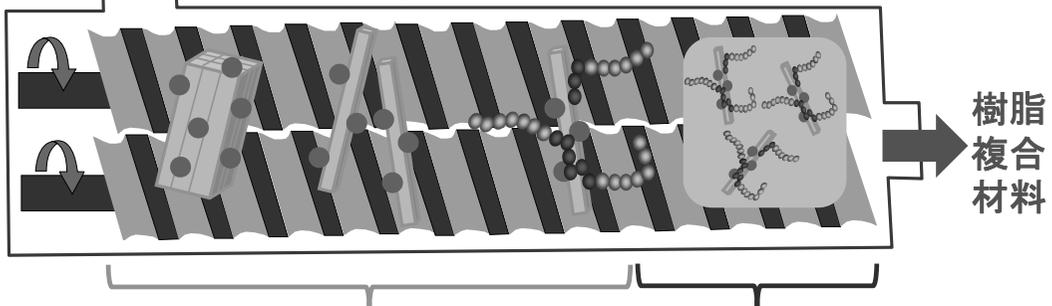
③研究成果 SFCプロセス

簡便・低コスト・低環境負荷な製造プロセス



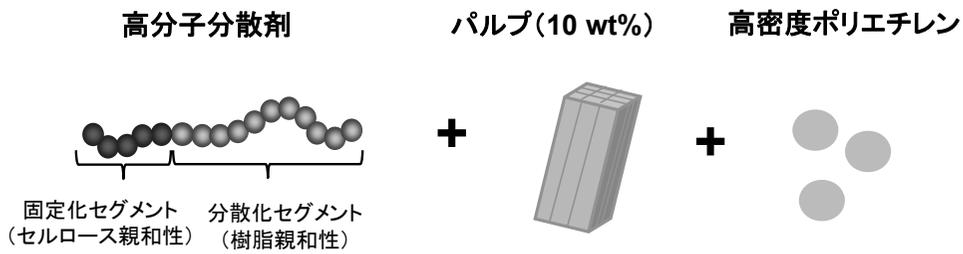
Simultaneous nano-Fibrillation Compounding (SFC) Process

二軸押出機の模式図



パルプのナノファイバー化 → 高分子分散剤の吸着 分散剤処理されたCNFの分散

③研究成果 分散剤の開発



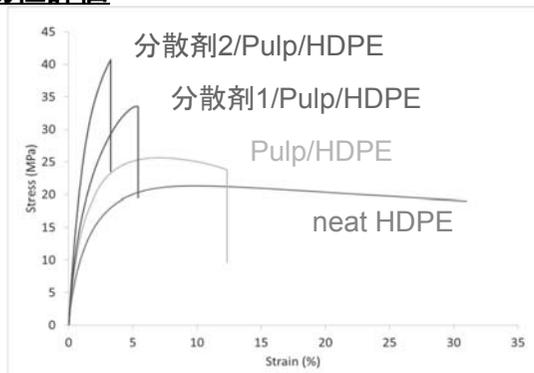
固定化セグメント(セルロース親和性)と分散化セグメント(樹脂親和性)をもつ高分子分散剤を使用。



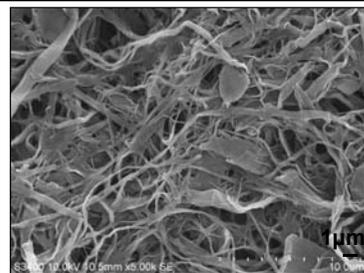
ポリエチレン中でのCNFの配向性・分散性を上げるとともに、CNF-ポリエチレン間の界面補強も行う。

③研究成果 分散剤の開発

物性評価



熱キシレン抽出後のSEM写真



*) CNF10%

パルプ原料から直接、ナノ解繊・ナノ分散を実現。
パルプ解繊度90%以上。
引張物性は、ブランクPEと比べ大幅に向上

ブランクPE
引張強度 21MPa
引張弾性率 0.9GPa



10%CNF複合PE
引張強度 43MPa
引張弾性率 2.8GPa

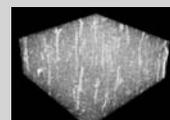
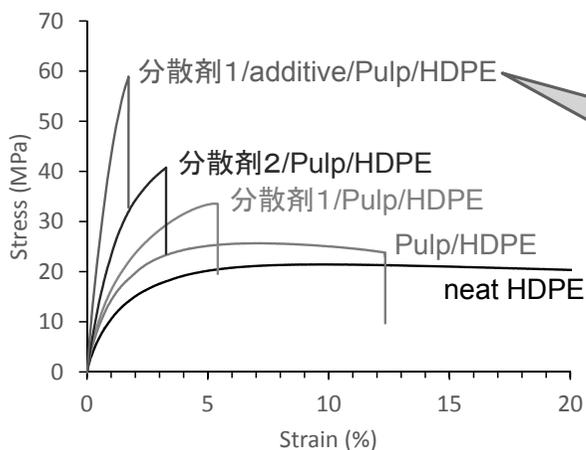
③研究成果 解繊助剤の併用

セルロースのナノ化を促進させるために、解繊助剤を併用



セルロースナノ化によるCNF複合樹脂の物性向上を期待

物性評価



引張強度 58MPa
引張弾性率 5.4 GPa

*) CNF10%

解繊助剤の併用により向上効果が増加。

③研究成果 パルプ前処理方法の検討

短

叩解時間

長

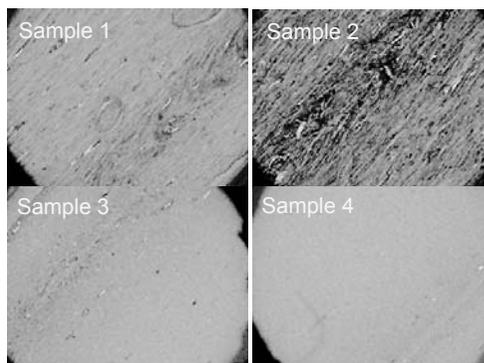
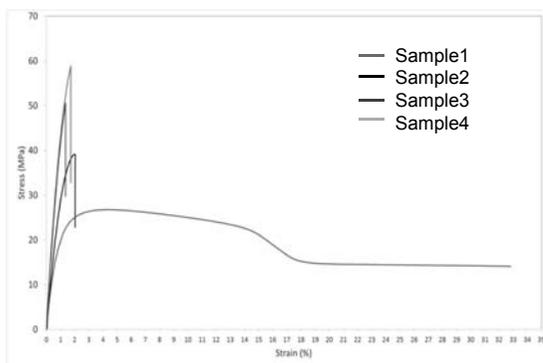
		未処理	処理1	処理2	処理3
比表面積	m ² /g	13.1	24.1	32.6	34.1
保水度	%	130	168	199	233
SEM観察	500倍				
	5,000倍				
10%CNF複合PE引張試験結果					
強度	MPa	49	58	57	55
弾性率	GPa	4.6	5.3	5.4	5.1

パルプの叩解処理は効果大。
叩解処理をやりすぎると物性は低下。

③研究成果 耐熱化プロセスの検討

Sample	混練温度/混練時間	弾性率(GPa)	強度(MPa)	伸び(%)
1	低温/長時間	5.4	58	1.7
2	高温/短時間	3.4	39	2.0
3	高温/長時間	2.2	27	60.0
4	低温/長時間→高温/短時間	4.9	50	1.4

*) CNF10%



混練温度を制御することによって、熱劣化を抑制。

③まとめ

- 簡便・低コスト・低環境負荷な製造プロセスであるSimultaneous nano-Fibrillation Compounding (SFC) Processを開発
- SFCプロセスに適した高分子分散剤を開発。10%CNF複合PEにおいて引張強度43MPa、引張弾性率2.8 GPaを達成。
- 解繊助剤を併用することで、更なる物性向上を確認。10%CNF複合PEにおいて引張強度58MPa、引張弾性率5.4GPaを達成。
- SFCプロセスに適したパルプ条件を選定。パルプの適度な叩解処理は効果大。
- 混練条件を制御することにより、熱劣化を抑制。

部素材産業－ CNF 研究会「複数 CNF 原料の
観察・シート化試作結果発表」
～「CNF に係る公設試研究者向けの勉強会」で
実施した複数 CNF 原料の実習成果を発表～

(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

『部素材産業－CNF研究会』 ～平成27年度CNFに係る公設試研究者向けの勉強会～

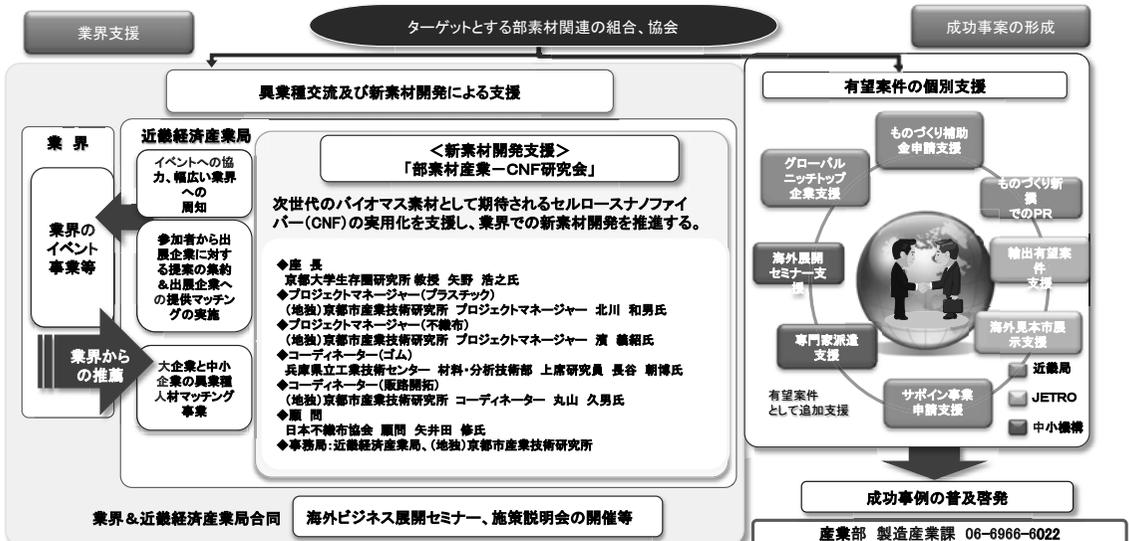
全体総括

(地独)京都市産業技術研究所
プロジェクトマネージャー 北川和男

近畿地域における部素材産業支援事業の展開：近畿経済産業局

<http://www.kansai.meti.go.jp/3-5sangyo/busozai/busozai-cnff.html>

- 関西のものづくりの国際競争力強化を図るため、幅広い産業分野での波及効果が高い部素材産業に対し、①新素材開発支援、②ビジネスマッチングによる異業種交流支援、③各種情報提供のためのセミナー実施などを展開。
- 当面は「不織布産業」、「プラスチック産業」、「ゴム」を対象にモデル的に支援する。

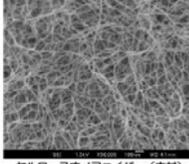


■ 部素材産業-CNF研究会の概要

セルロースナノファイバー (GNF)

- セルロースナノファイバー (GNF) は、木質組織を化学的、機械的に処理してナノサイズまで細かく解きほぐした極細繊維状物質である (平均幅は数~20nm程度、平均長さが0.5~数μm程度)。
- GNFの特徴
 - 鉄鋼の1/5の軽さで、鉄鋼の5倍以上の強度
 - ガラスの1/50の低熱膨張性
 - 植物由来であるため環境負荷が少なく持続可能な資源等
- CNFとの複合化による部素材の高機能化により、高強度材料 (自動車部品、家電製品)、高機能材料 (住宅建材、内装材)、増粘材 (食品、医薬品)、特殊材料 (特殊紙、フィルター等) への幅広い応用が期待される。

全ての植物細胞壁の骨格成分で、植物繊維をナノサイズまで細かくほぐすことで得られます。



セルロースナノファイバー (本材)
(出典) 京大生体分子工学研究所 生物機能材料分野 HP

経済産業省によるCNFプロジェクト

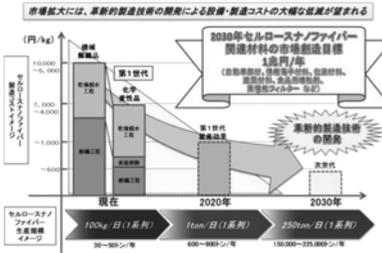
- 2014年6月にオールジャパン体制のコンソーシアム「ナノセルロースフォーラム」が発足し、CNFの国際標準化や用途開発等について、産学官連携体制での取り組みが進みつつある。
- 2015年3月にはフォーラムに「地域分科会」が新設されるなど、今後地域の特徴を活かしたCNFの実用化が期待されている。



CNFによる新市場創造戦略

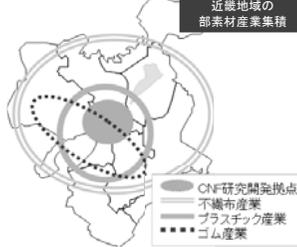
製造コスト低減の実現により、CNF関連部材 (自動車部材、情報電子材料、包装材料、建築材料、食用品増粘剤、高機能フィルター等) の市場目標を2030年に年間1兆円としている。

セルロースナノファイバーによる新市場創造戦略



近畿経済産業局の取り組み

- 次世代のバイオマス素材として期待されるCNFの実用化を促進するため、2014年12月に「部素材産業-CNF研究会」を発足。
- 本研究会を母体として、CNFとの複合化による実用化の可能性の高い不織布、プラスチック、ゴム関連企業を中心とする企業連携体の組成を支援し、CNFとの複合化による新素材開発の推進を図る。



プロジェクトマネージャー / コーディネーター

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

※「部素材産業-CNF研究会」参加企業 (平成28年3月7日現在) 62社

■ 部素材産業-CNF研究会の取組、今後の予定

平成26年度

- 「部素材産業-CNF研究会」キックオフセミナー開催 (平成26年12月8日(月) 追手門学院 大阪城スクエア)
参加者: 不織布関連企業、プラスチック関連企業 約100名 (満員)
- 第2回セミナー「セルロースナノファイバー (GNF) 応用セミナー / サンプル企業展示会」開催 (平成27年1月22日(木) プリムローズ大阪)
参加者: 不織布関連企業、プラスチック関連企業 約150名 (満員)、個別相談件数: 15社
- 第3回研究会メンバー向け施策説明会開催 (平成27年3月20日(金) 近畿経済産業局)



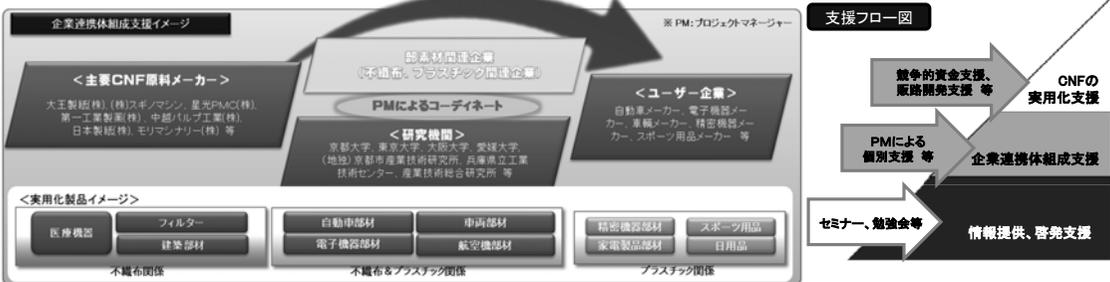
キックオフセミナー会場の様子

平成27年度

- 企業連携体組成支援
経済産業省「平成27年度新分野進出支援事業」の活用により、研究会の運営をCNFの研究拠点である(地裁)京都市産業技術研究所と共同事務局として支援を展開するとともに、プロジェクトマネージャー (PM) を中心に、国の競争的資金等も活用しながら、CNFとの複合化による新素材開発を目的とした企業連携体の組成及び製品開発を支援。
- (地裁)京都市産業技術研究所施設見学会、研究成果発表会、意見交換会の開催 (平成27年6月9日(火) 同研究所)
参加者: 不織布、プラスチック、ゴム関係企業30名
- CNFに係る海外の実用化動向に関するセミナー開催 (平成27年6月29日(月) 京都市サテーターク)
参加者: 130名
- 公設試研究者向けの勉強会の開催 (9月から4回開催、3月成果発表会)
CNF研究に取り組む公設試研究者向けの実践研修を行い、CNF実用化の橋渡し機関として重要な役割を担う公設試験研究機関の研究者の人材育成に取り組む (東北、関東、中部、近畿、四国、中国等からの研究者が参加)。



施設見学会の様子



平成27年度CNFに係る公設試研究者向けの勉強会

1. 目的:原料に係る基本データを整理するとともに、CNFに触ってもらう実践研修。
研究者の状況に応じた実習等により関連する知識・感覚等を会得する。
複数CNFサンプルをもとに、参加研究者が個々に持帰り、その特徴等を
掴み、勉強会を定期的に行い、今後の用途可能性等を検討する。
2. 開催日: 9月から4回開催、3月成果発表会 →次年度も継続実施予定。
3. 参加者: 15機関、17名
4. 配布したCNFサンプル
 - スギノマシン BiNFi-s WMa-10010(10wt%CNF)
 - ダイセルファインケム セリッシュ KY100G(10wt%CNF)
 - モリマシナリー リグノCNF 45 (10wt%リグノCNF)
 - 第一工業製薬 RHEOKRYSTA I-2SP(2wt%TCNF)
5. 座学
6. 実習
 - 1) 規定課題: ①CNFシート(10-50mmt)の作製
②観察試料の作製・電子顕微鏡(SEM)観察
⇒メンブレンフィルター濾過器等実習キット・手順書・DVDを配布
※DVDは今後、公開予定。
 - 2) 自由課題

座 学

1. 平成27年9月10日 於 京都市産業技術研究所

- ・「ナノセルロースの研究開発・事業化状況」
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
(地独)京都市産業技術研究所 研究戦略フェロー 北川 和男
- ・CNF関連研究室見学

2. 平成27年10月27日 於 京都リサーチパーク1号館会議室

- 「セルロースナノファイバーの単離とその応用」
京都大学生存圏研究所生物機能材料分野 准教授 阿部賢太郎 氏

3. 平成27年12月9日 於 愛媛県産業技術研究所紙産業技術センター

- ・「TEMPO酸化セルロースナノファイバーを複合化したナノファイバーの作製」
愛媛県産業技術研究所紙産業技術センター 主任研究員 大塚 和弘 氏
- ・関連設備見学

4. 平成28年2月10日 於 兵庫県立工業技術センター

- ・「セルロースナノファイバーのゴム用補強剤への応用」
兵庫県立工業技術センター 材料・分析技術部 上席研究員 長谷 朝博 氏
- ・関連設備の見学
平成27年度地域オープンイノベーション促進事業で導入した『ガスバリア測定装置』等

部素材産業－ CNF 研究会「複数 CNF 原料の
観察・シート化試作結果発表」
～「CNF に係る公設試研究者向けの勉強会」で
実施した複数 CNF 原料の実習成果を発表～

滋賀県東北部工業技術センター

脇坂 博之氏

ナノセルロースシンポジウム2016

「CNFの形態観察および 凍結乾燥時における分散溶媒の影響について」

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」より～

滋賀県東北部工業技術センター

取り組みの経緯

○部素材研究会－CNF研究会（H27.9 ～）にて
→ 「まずはCNFをさわってみよう！」

★必須課題（今回発表内容）

- ① CNFシート作製の実施（真空乾燥、凍結乾燥）
- ② 作製CNFシートの電子顕微鏡（SEM）等での観察

☆自由課題

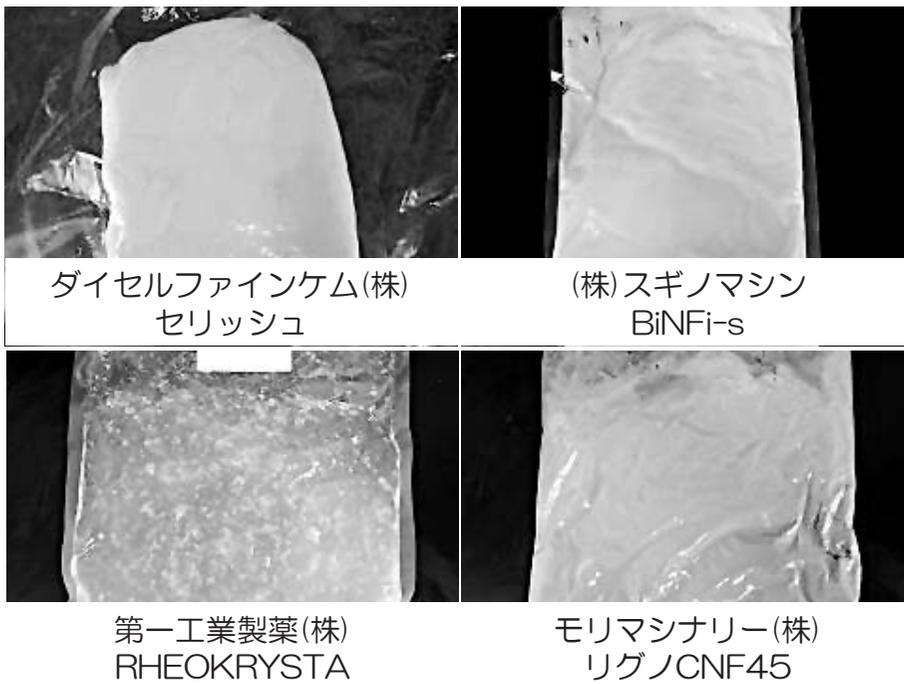
- ③各公設試の強みを活かしたCNF活用



CNFに関する技術知見の習得と関心を寄せる企業への情報提供

各CNF試料を用いたシート作製の実施（1）

○試料

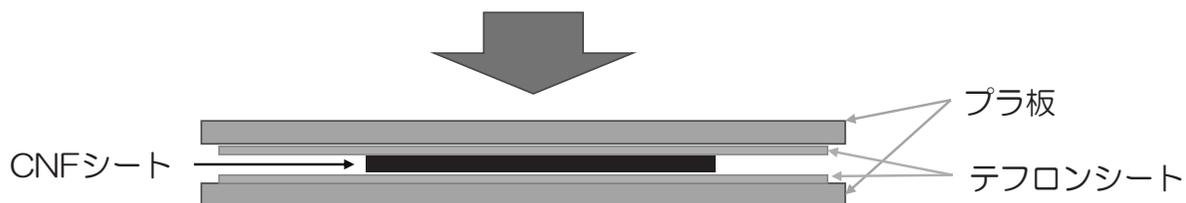


各CNF試料を用いたシート作製の実施（2）

○真空乾燥によるシート化方法

- 手順① 各試料を水で適当量希釈（20 ～ 50倍程度）
- 手順② ホモジナイザー等で懸濁
- 手順③ ろ過
- 手順④ 溶媒置換（エタノール等）
- 手順⑤ シート化（約φ80mm）
- 手順⑥ 真空乾燥（50℃）

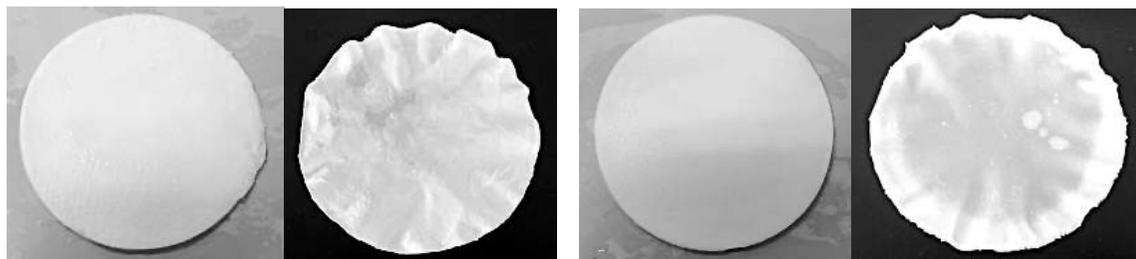
300g、700g、1400g、3000g



～ 真空乾燥によるシート化の概略図 ～

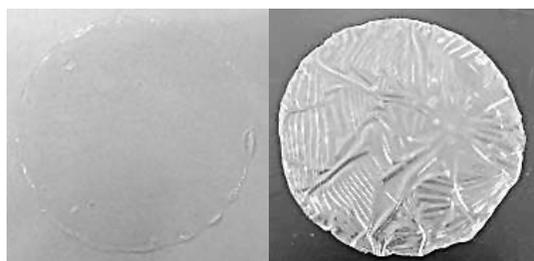
各CNF試料を用いたシート作製の実施（3）

OCNFシートへの荷重300gでの真空乾燥シートの形状（左：乾燥前、右：乾燥後）

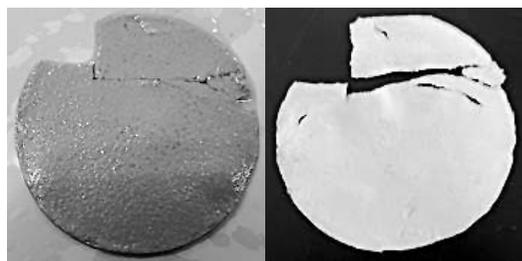


セリッシュ

BiNFis



RHEOKRYSTA

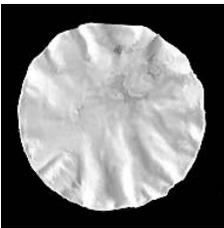
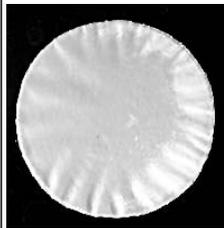
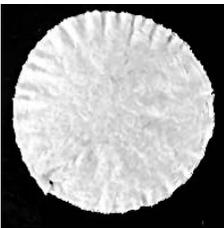


リグノCNF45

乾燥後のシートにしわが発生 → 最適な荷重の検討が必要

各CNF試料を用いたシート作製の実施（4）

○セリッシュを用いた真空乾燥時の荷重とシート形状の関係

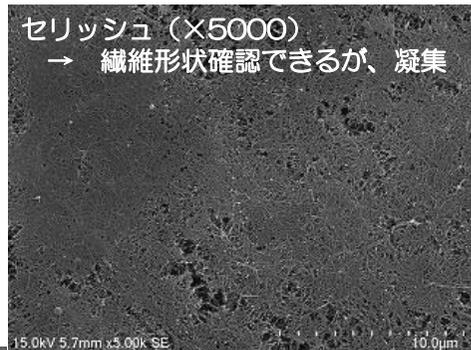
荷重 (g)	乾燥前	300	700
シート直径 (mm)	77	58	62
シートの形状			
荷重	1400	3000	
シート直径 (mm)	65	73	
シートの形状			

各CNF試料のSEMでの観察

○シート化したサンプルのSEMによる繊維観察



走査型電子顕微鏡 (SEM)
(株)日立ハイテクノロジーズ、SU3500)



プレスシートでのCNFの繊維形態の観察は、練度が必要ではないか



SEM観察のため、別法 (凍結乾燥) によるシート化を検討

凍結乾燥時の溶媒組成と乾燥挙動の把握

○凍結乾燥によるCNF試料作製

BiNFi-s試料に下記の組成の溶媒を添加、ナスフラスコにて凍結乾燥を実施

凍結乾燥に用いる溶媒組成

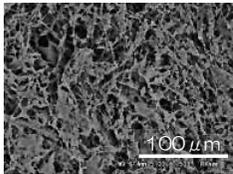
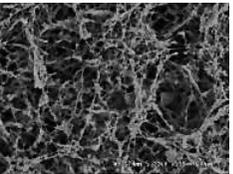
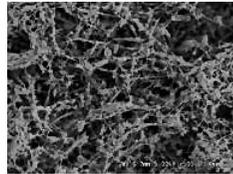
- ① 水
- ② 水 : t-ブタノール (v/v) = 50 : 50
- ③ // // = 10 : 90

☆確認項目

- 凍結乾燥時のCNFのかさ密度の違い (目視確認)
- 比表面積測定による評価
- SEMによる観察

凍結乾燥時の溶媒組成と乾燥挙動

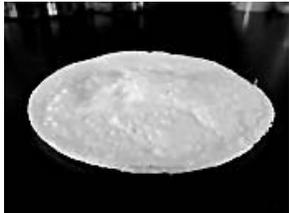
(使用CNF : BiNF_i-s)

	① 水	②水:t-ブタノール (50:50)	③水:t-ブタノール (10:90)
フラスコ内での 乾燥状態			
乾燥時の厚み			
比表面積 (m ² /g)	69	82	107
SEM像 (×500)			

凍結乾燥による各CNF試料のシート化

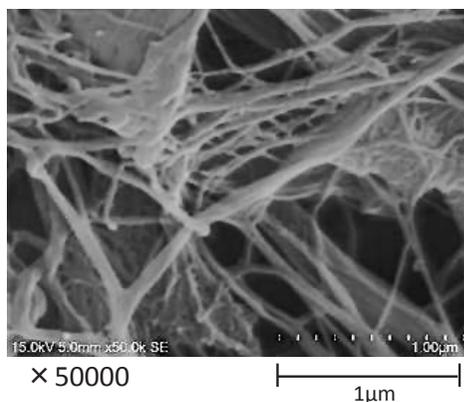
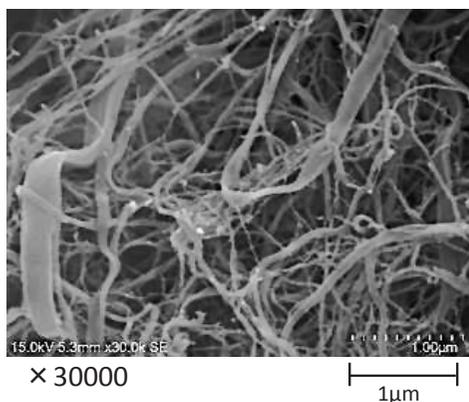
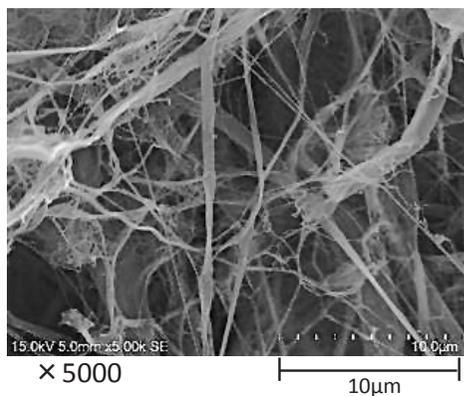
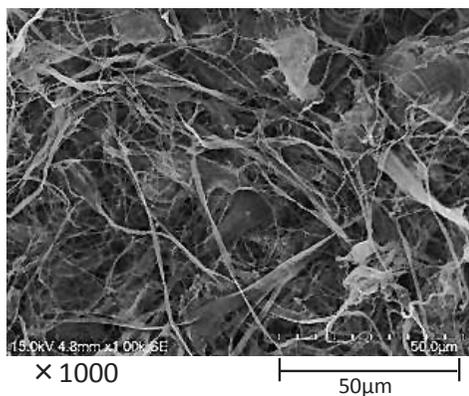
○凍結乾燥によるシート化方法

- 手順① ~ ④ 真空乾燥手法と同じ
 手順⑤ 溶媒置換 (t-ブタノール)
 手順⑥ 凍結乾燥

セリッシュ	BiNF _i -s
	
RHEOKRYSTA	リグノ
	

プレスシートに対し、表面起伏、厚みあり、空隙が多いシートができる

SEMによる観察（凍結乾燥法（フラスコ：t-ブタノール90%）：セリッシュ）



○まとめ

- CNF試料をシート化、SEMによる観察を目的に実施
- 真空乾燥によるシート化
→ 乾燥時の最適なプレス圧設定が必要
- 凍結乾燥によるシート化
→ 溶媒組成により、CNF（バルク、シート）のかさ密度調製可能
- 用途や目的に応じ、最適な試料調製方法を選択する必要あり

部素材産業－ CNF 研究会「複数 CNF 原料の
観察・シート化試作結果発表」
～「CNF に係る公設試研究者向けの勉強会」で
実施した複数 CNF 原料の実習成果を発表～

香川県産業技術センター

宇高 英二氏

セルロースナノファイバーの キャスト成形について

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

香川県産業技術センター
宇高英二

参加機関からのシート作製に関する報告

ビンフィス、セリッシュ

- ・減圧濾過で膜を作製してSEM観察を行った。

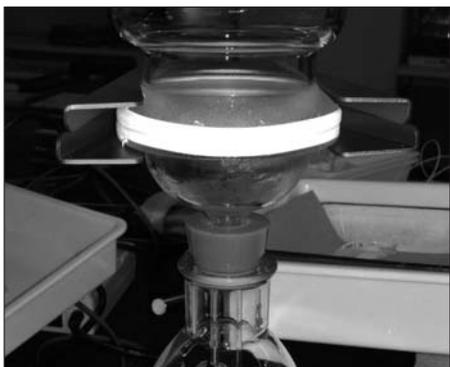
レオクリスタ

- ・減圧濾過に5時間かかかき、オープンに入れるとバラバラになった。
- ・ガラスシャーレに入れてオープンで乾燥させると、シャーレから剥がすことができない。

レオクリスタのシート作製は難しいのか？

実際にレオクリスタを触ってみると

ビンフィスやセリッシュのように30分程度の減圧濾過ではメンブレンフィルターから剥がせる程度の強度を持つ状態にならず、4時間以上経過したところで中止した。



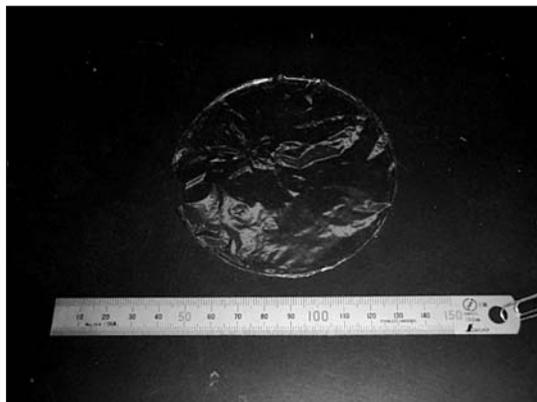
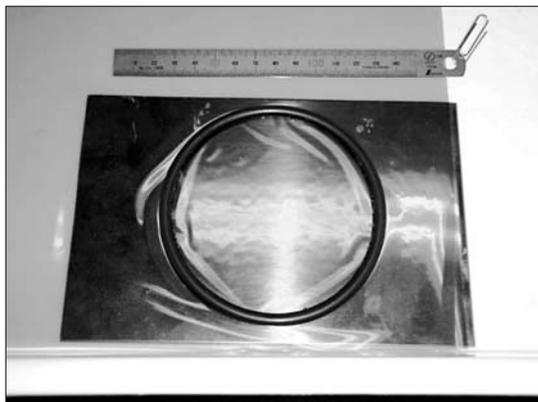
減圧濾過でレオクリスタのシート作製は難しい

そこで……

手元にある器材で簡単にできて、時間はかかるが土日に放っておけばシートができる方法はないか。

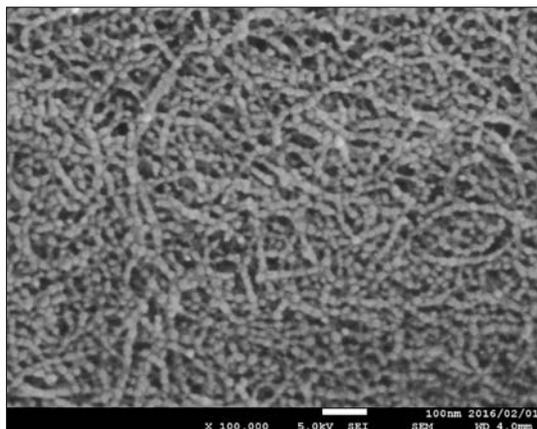
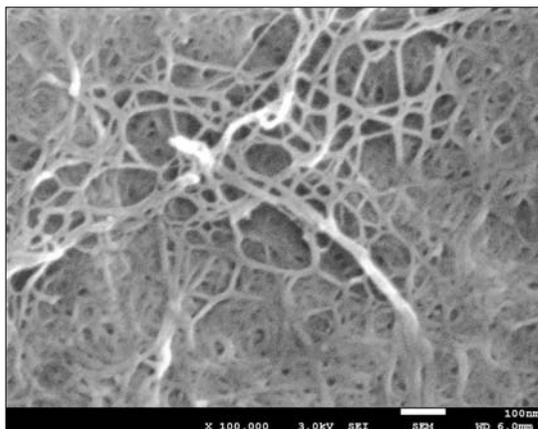


カプトンフィルムにオーリングを載せ、レオクリスタを溜めて放っておくのはどうか。



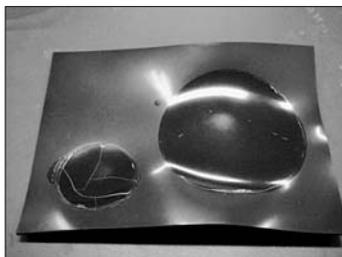
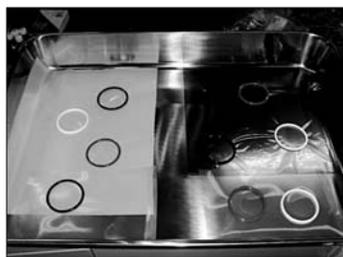
なぜレオクリスタのシートができたのか？

- ・カプトンに吸湿性がある事が幸いしたのか？
- ・オーリングにレオクリスタが付着して、乾燥による収縮を抑制したのか？



問題点

- ・シートをオーリングから剥がす作業が必要。
- ・漏れ防止のグリスがシートに付着する。
- ・カプトンシートにシワが入り再利用が難しい。



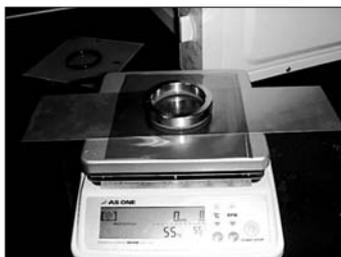
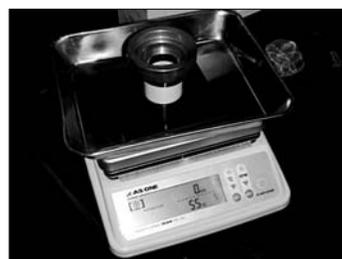
基材とオーリングの検討結果

- ・レオクリスタのシートは、吸湿性を持つ素材や金属、及びガラスの基材からは自然に剥がれなかった。
- ・基材とオーリングの組み合わせにより、シートを基材から剥がすのか、オーリングから剥がすのかを選択できる。

	自然に剥がれない	自然に剥がれる
基材	ステンレス、硼珪酸ガラス、 アクリル、ナイロン、ポリイミド、 NR、NBR、CR、EPT	PTFE、PP、PE
オーリング	NBR	フッ素、シリコン、PTFE

今後の課題や目標

- ・簡便で綺麗にシートを剥がせる方法が必要。
- ・シート化時間の短縮。
- ・厚くシワのないシートの作製。



部素材産業－ CNF 研究会「複数 CNF 原料の
観察・シート化試作結果発表」
～「CNF に係る公設試研究者向けの勉強会」で
実施した複数 CNF 原料の実習成果を発表～

(地独) 青森県産業技術センター

葛西 裕氏

燃料電池用電解質膜への応用展開について

地方独立行政法人
青森県産業技術センター
工業総合研究所
葛西裕

携帯機器用燃料電池

燃料にはメタノールを使用 → 直接メタノール形燃料電池

特徴

- 理論上のエネルギー密度が高い
 - リチウムイオン電池 600Wh kg⁻¹ 2000Wh L⁻¹
 - 直接メタノール形燃料電池 6105Wh kg⁻¹ 4823Wh L⁻¹

小型軽量でより多くのエネルギーを取り出すことが可能

- メタノールを供給することにより連続して発電可能

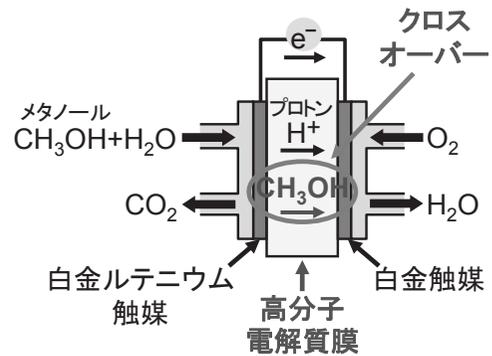
直接メタノール形燃料電池の課題

- メタノールクロスオーバー
燃料のメタノールが電解質膜を透過する現象
 - 電位の低下
 - 燃料効率の低下

メタノールを薄める必要

低メタノール透過性で高プロトン伝導性の電解質膜が求められている！！

- 高性能な触媒の開発
- コスト



直接メタノール形燃料電池の模式図

研究の目的

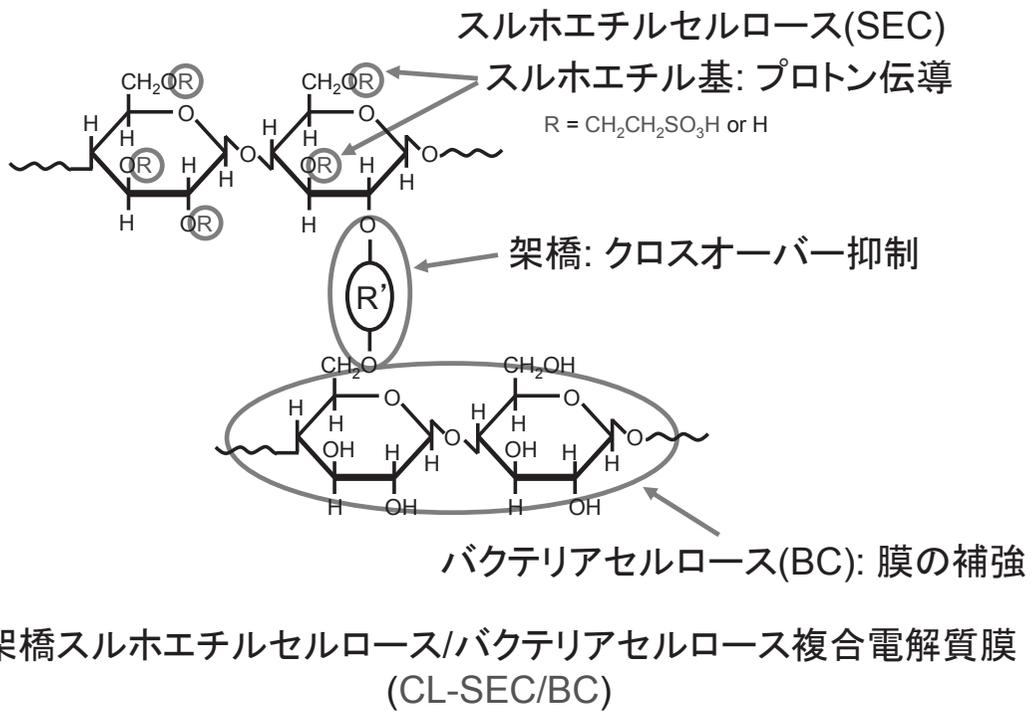
- 従来のフッ素系電解質膜 例 Nafion膜(デュポン社)
 - 高プロトン伝導性、高化学的安定性
 - ✕ 高メタノール透過性、高コスト
- 本研究ではセルロースに着目
 - 自然界に大量に存在し、資源量が豊富、生分解性
 - 工業的に入手が容易で低コスト
 - 低アルコール透過性



セルロースを化学修飾することにより電解質膜を作製

低メタノール透過性、生分解性、低コストの電解質膜を開発

開発したセルロース膜の化学構造



力学特性

		CL-SEC/BC	CL-SEC
引張強度 (MPa)	乾燥時	151	21
	含水時	44	0.9
破断伸び (%)	乾燥時	2.7	24
	含水時	2.9	1.1

- SECにBCを複合化することにより引張強度が向上

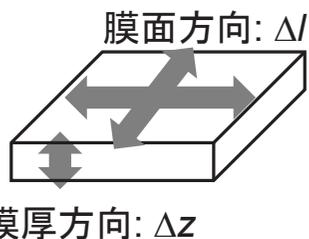
寸法安定性、イオン交換容量(IEC)およびプロトン伝導度

		CL-SEC/BC	CL-SEC	Nafion NRE-212
含水率 (g g ⁻¹)		0.41	0.56	0.34
寸法安定性	Δl	0.01	0.14	0.08
	Δz	0.38	0.30	0.15
IEC (mequiv g ⁻¹)		1.0	1.9	1.0
プロトン伝導度 (S cm ⁻¹ , at 25°C)		0.033	0.047	0.098

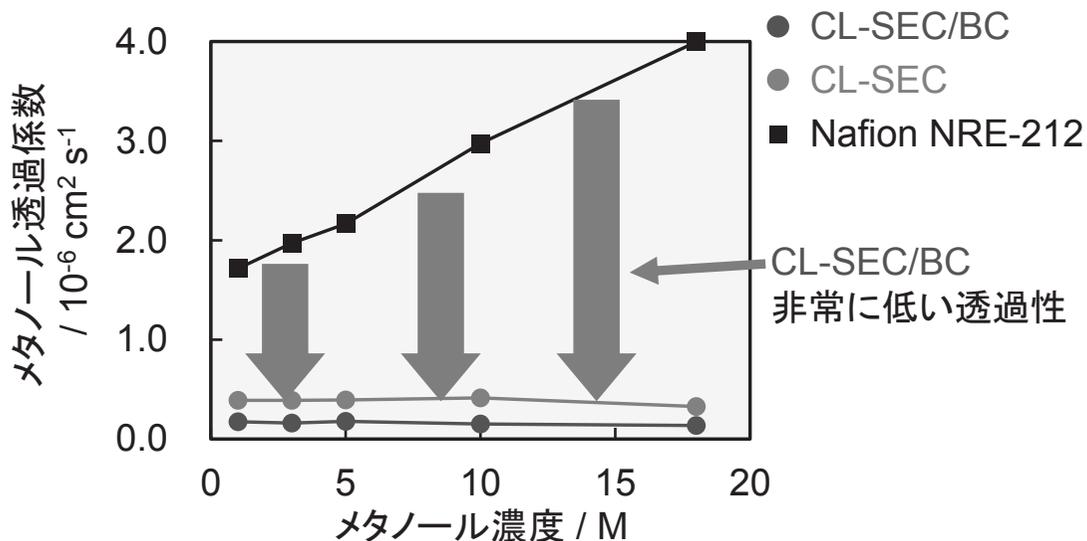
※寸法安定性: 乾燥時と含水時の変化率

IEC: 膜の単位重量あたりのイオン交換基のミリ当量

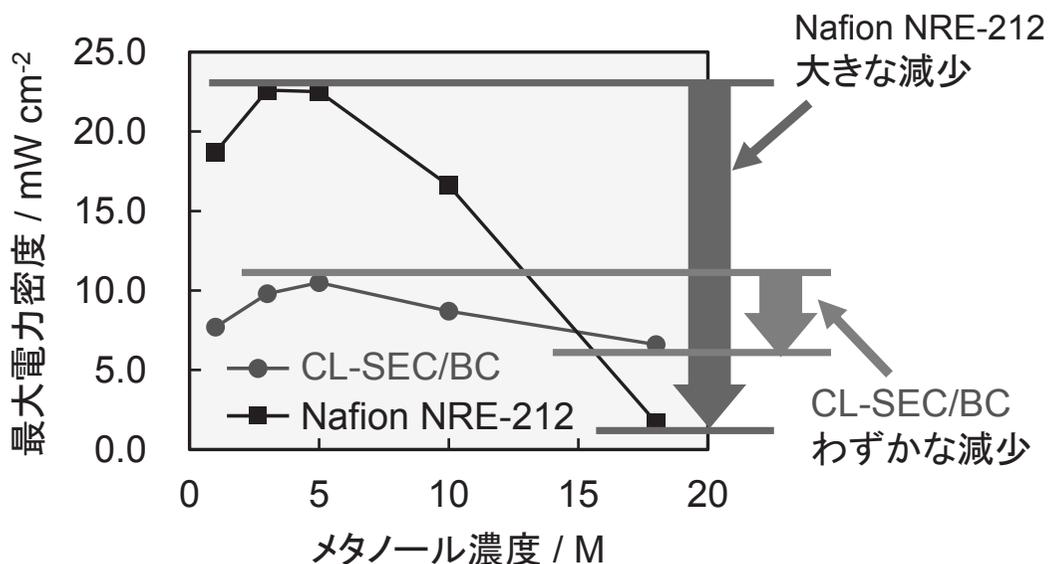
- 含水時の膜面方向の寸法安定性が高い
- BCが膜面方向に配向



メタノール透過性



発電試験



- 試験条件

セル温度 25°C, メタノール流量 3mL min⁻¹ 酸素流量 50mL min⁻¹

まとめ

- SECとBCを複合化することにより、膜の引張強度が向上し、含水時の膜面方向の寸法安定性が大きく向上した。
- CL-SEC/BC膜の寸法安定性に異方性が見られたことからBCは膜面方向に配向していると考えられる。
- CL-SEC/BC膜は非常に低いメタノール透過性を示し、高濃度メタノール溶液を用いて発電した場合でも電力密度の低下割合が少なかった。

CNFのシート化と引張試験

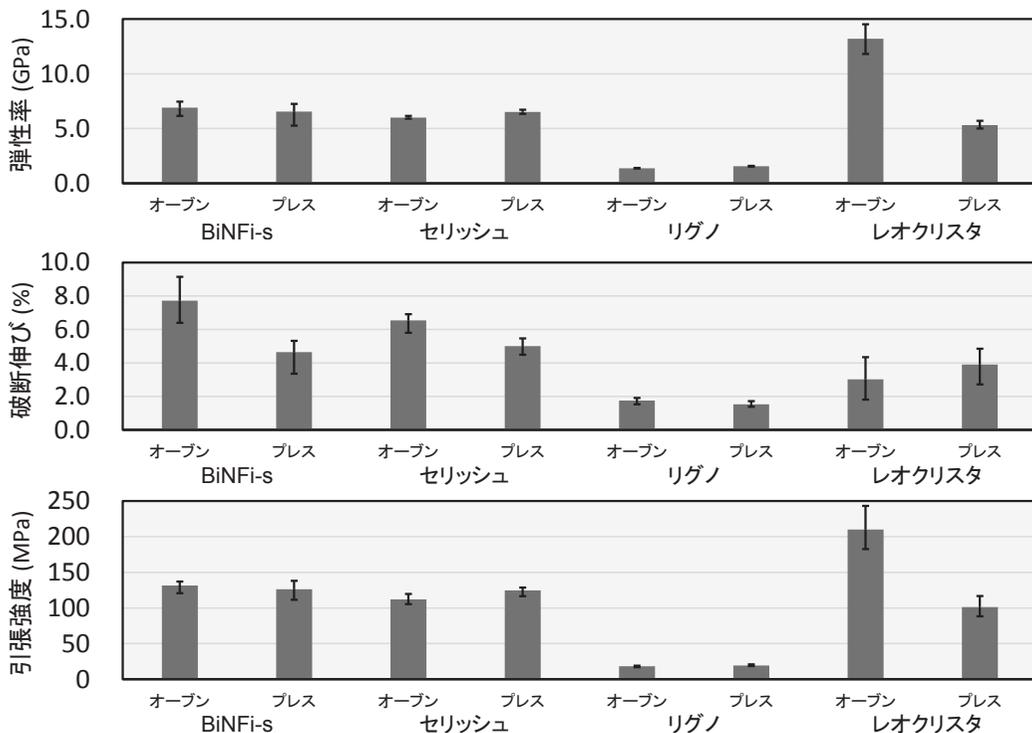
• CNFシートの作製

- 試料: BiNFi-s Wma-10010, セリッシュ KY100G, リグノ CNF45, レオクリスタ I-2SP
- 0.2wt%水分散液100g(レオクリスタ 50g)を吸引ろ過
 - オープンで乾燥 55°C 3~4日
 - または
 - ホットプレス 110°C 約250kgf
- 膜厚 BiNFi-s: 約30 μ m, セリッシュ: 約45 μ m, リグノ: 約60~70 μ m
レオクリスタ: 約13 μ m(オープン) 約25 μ m(プレス)

• 引張試験

- 短冊形試料 幅 5.0mm
- チャック間距離 30mm
- 引張速度 3mm/min

引張試験結果



部素材産業－ CNF 研究会「複数 CNF 原料の
観察・シート化試作結果発表」
～「CNF に係る公設試研究者向けの勉強会」で
実施した複数 CNF 原料の実習成果を発表～

兵庫県立工業技術センター

長谷 朝博氏

平成28年 3月22日
於: 京都テルサ テルサホール

Nanocellulose Symposium 2016

セルロースナノファイバーの ゴム用補強剤への応用

兵庫県立工業技術センター
材料・分析技術部
長谷 朝博

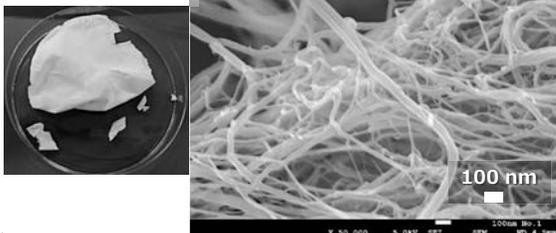
課題1 : 各種CNFの電子顕微鏡観察

シートの作製方法 :

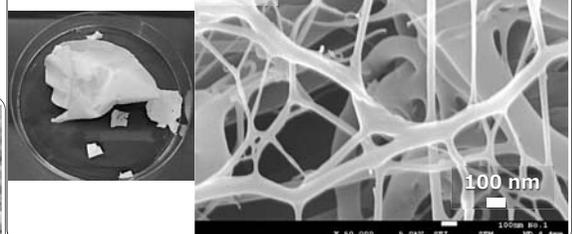
各CNFの0.2wt%水分散液を、吸引ろ過後、エタノール→t-ブタノールの順番で置換し、凍結乾燥

電界放出型走査電子顕微鏡観察
装置 : JEOL JSM-7610F (日本電子 (株) 製)
加速電圧 : 5kV
W.D. : 4.5 mm
前処理 : Pt蒸着

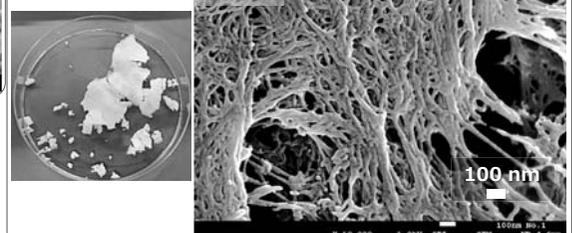
スギノマシン製
BiNF_i-sフィルム



ダイセルファインケム製
セリッシュフィルム



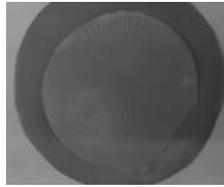
第一工業薬品製
レオクリスタフィルム



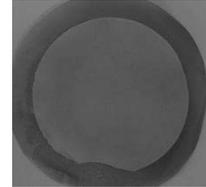
課題2：引張等試験、樹脂含浸等加工用CNFシートの作製

シートの作製方法：

0.2 wt%のスラリーから減圧ろ過によりケーキを作り、荷重を掛けたまま60℃のオーブン中で乾燥



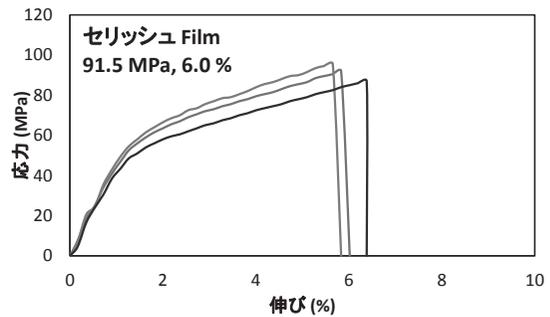
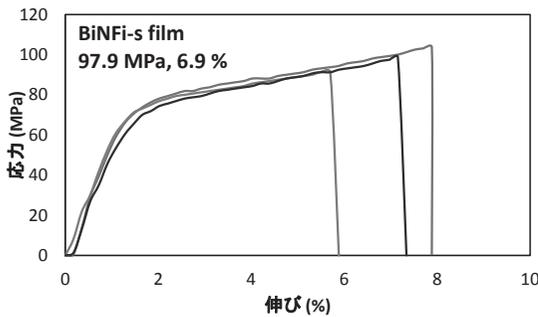
スギノマシン製
BiNF-i-sフィルム



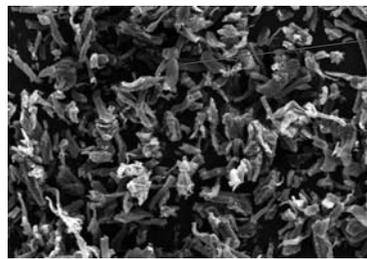
ダイセルファインケム製
セリッシュフィルム

引張試験

装置 (株)井元製作所製 小型材料試験機
試料 4×0.1×20 mm (短冊)
速度 5 mm/min
環境 23℃、50%RH



各種形状セルロースの作製及びその応用



繊維状

200 μm

木材パルプセルロース

研究①

乾式法による微粒子化

研究②

湿式法による微細化

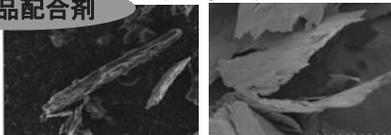
扁平状セルロース微粒子

FS-CP

セルロースナノファイバー

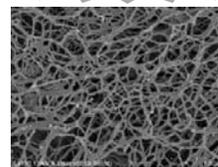
CNF

① 化粧品配合剤



10 μm

② ゴムの機能性充填剤



1.0 μm

③ ゴムの補強剤

ゴムの補強の歴史

- ・1904年 … カーボンブラックによるゴムの補強の発見

↓
ゴムの強度を飛躍的に向上させ、タイヤの
耐久性や摩耗性能に大きく貢献

100年以上経った現在でもカーボンブ
ラックはゴム用補強剤の代表選手！！

- ・1990年代 … シリカのタイヤ用充填剤への適用

↓
転がり抵抗とウエットスキッド抵抗の両方を改良

低燃費タイヤの開発が盛んに！！

- ・21世紀 … セルロースナノファイバーによるゴムの補強

？ ？ ？ ？

ナノコンポジットの作製

セルロースナノファイバーと天然ゴムを水分散系で
ホモジナイザーを用いて攪拌混合し、マスターバッチ
を作製

8,000 rpm
10 min
天然ゴム
ラテックス



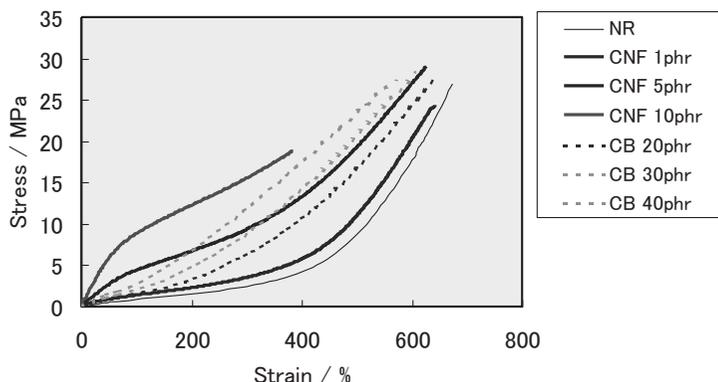
20 wt%

CNF



二本ロールを使用して天然ゴムに上記コンポジットを混ぜ込み、ファイ
バー充てん量を1, 5, 10 phrに調製するとともに、加硫剤などの基本
配合剤を混練し、加硫ゴムを作製 → 物性及び繊維の分散性評価

NR/CNFコンポジットの引張物性 (CNF充填量の影響)



CNF を5 phr添加したコンポジットは、従来の補強剤カーボンブラック (CB)を30 phr添加したものと同程度の補強効果

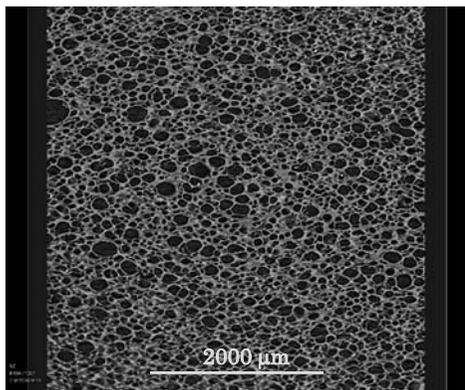
↓
少量添加で大きな補強効果!!

Fig. S-S curves of NR and NR/CNF, NR/CB composites

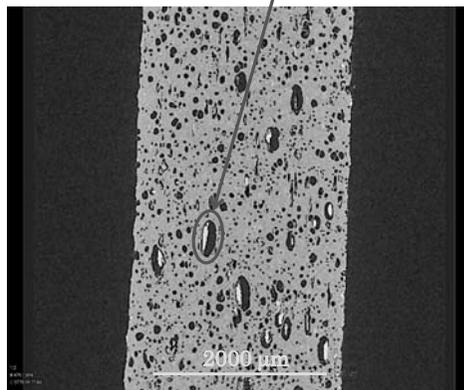
CBを30 phr添加したゴムをCNFを5 phr添加したナノコンポジットで置き換えると

約20%の軽量化効果!!

CNFのスポンジゴムへの応用



CNFの分散性が良好な試料



CNFの分散性が悪い試料

図 発泡ゴム材料のマイクロX線CTスキャナーによる観察イメージ

CNFの分散性が良好な試料ではセルの形状が整い、試料中にCNFの凝集塊はみられなかった。一方、分散性が悪い試料ではCNFの凝集塊が数多く観察され、その凝集塊はセル壁ではなくセルの内部に存在していることが明らかになった。

より均質で高強度な発泡ゴム材料を作製するためには
ゴム中にCNFを均一分散させることが重要!!!

スポンジゴムのセル壁のTEM観察

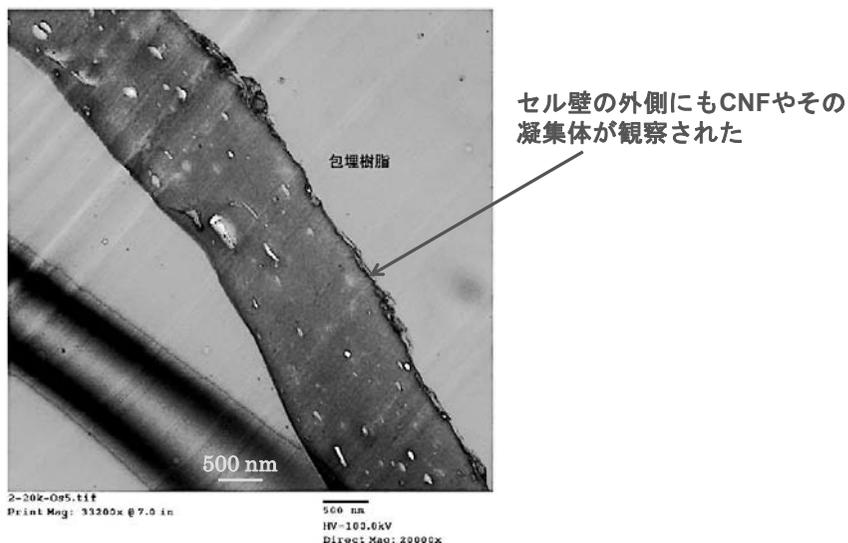


図 発泡ゴム材料の透過型電子顕微鏡による観察 (OsO₄染色)

CNFはスポンジゴムの薄いセル壁内部に均一に分散していることが明らかになった。一部、壁の外側にもCNFやその凝集塊が観察された。

CNF強化スポンジゴムの特徴

・ CNFによるゴムの補強効果 ・ 寸法安定性 ➡ 高倍率発泡の実現

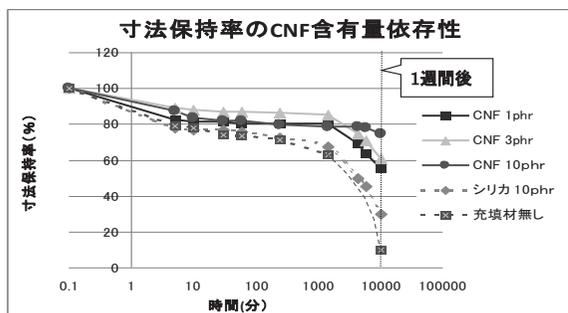


図 CNF強化発泡ゴムの寸法保持率のCNF含有量依存性

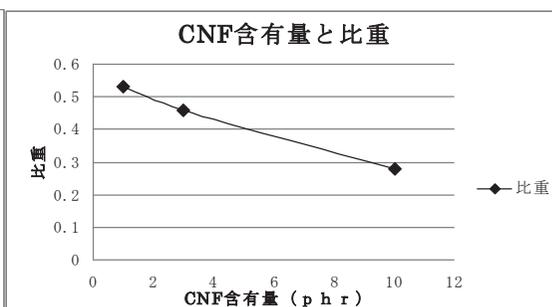


図 CNF強化発泡ゴム材料のCNF含有量と比重との関係

・ CNF含有量が多いほど寸法保持率は向上することがわかった。
・ 架橋剤・発泡剤を同量配合した発泡ゴム材料の比重は、CNF含有量の増大にともない小さくなることが明らかになった。

CNF強化スポンジゴムの応用

nano tech 2016にてnano tech大賞2016プロジェクト賞
(ライフナノテクノロジー部門)を受賞！！ (H28.1.29)



産総研のホームページ

http://www.aist.go.jp/aist_j/news/prize/prz20160129.html より引用

以上で、研究紹介を終わります。
ご清聴有難うございました。

Nanocellulose Symposium 2016
**構造用セルロースナノファイバー材料の
社会実装に向けて**

発 行 日 平成28年 3月22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



主催：京都大学 生存圏研究所、ナノセルロースフォーラム

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

後援：紙パルプ技術協会、（公社）高分子学会、（公社）日本材料学会、セルロース学会、
（一社）日本木材学会、（国研）新エネルギー・産業技術総合開発機構、京都大学 産官学連携本部