

ナノセルロース（セルロースナノファイバー） 利用のすすめ

～ 竹を原料としたナノセルロースの可能性 ～

中越パルプ工業株式会社
開発本部 坪井 国雄

商 号	中越パルプ工業株式会社 Chuetsu Pulp & Paper Co., Ltd.
創 業	1947年（昭和22年）2月20日
資 本 金	188億円（2016.3.31現在）
売 上 高（連結）	999億27百万円（2015.4～2016.3）
従業員数（単独）	796名（2016.3.31現在）

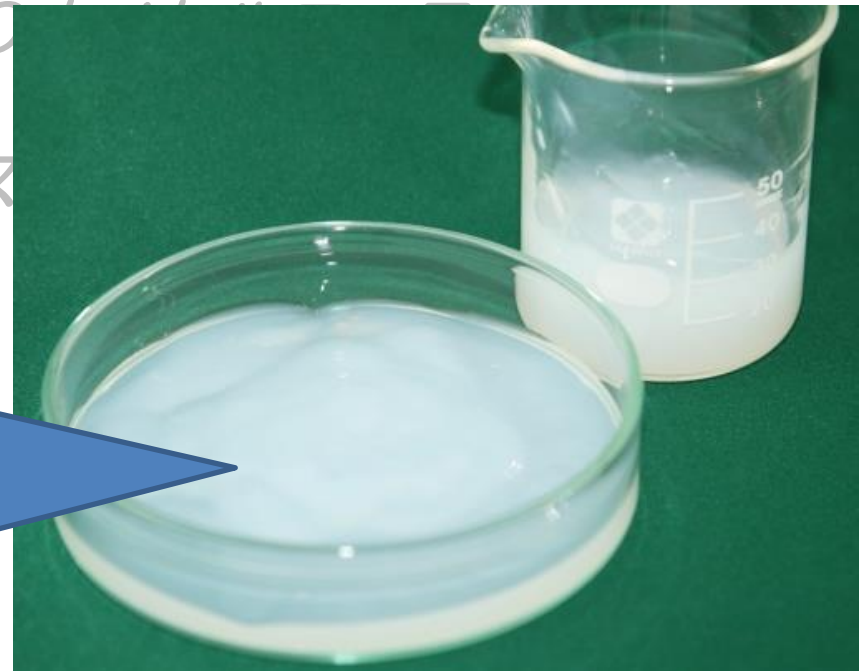
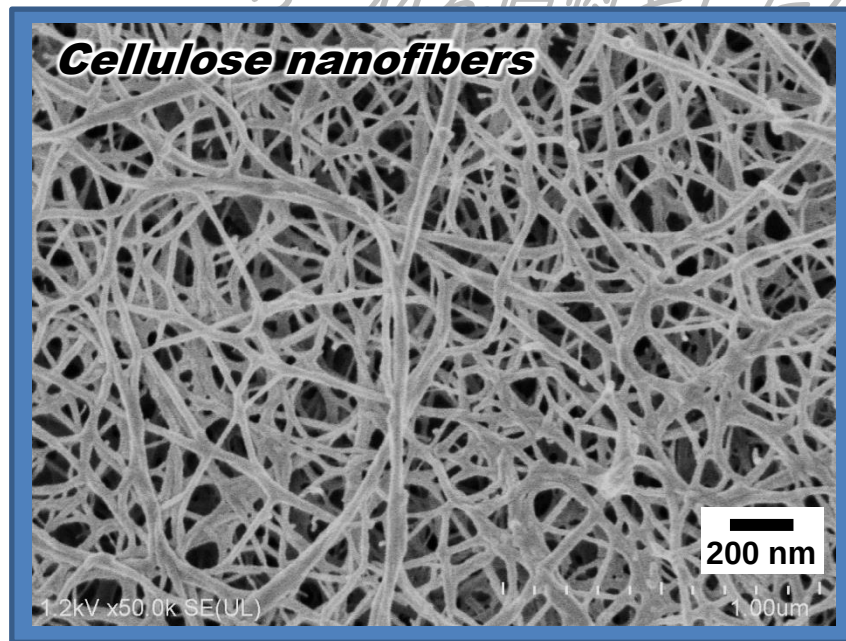
製造現場の様子（高岡工場 N1C/M）



- 1、セルロースナノファイバー (CNF) とは？
- 2、ACCナノセルロースについて
- 3、竹を原料としたACCナノセルロース
- 4、ACCナノセルロースの販売

1、セルロースナノファイバー (CNF) とは？

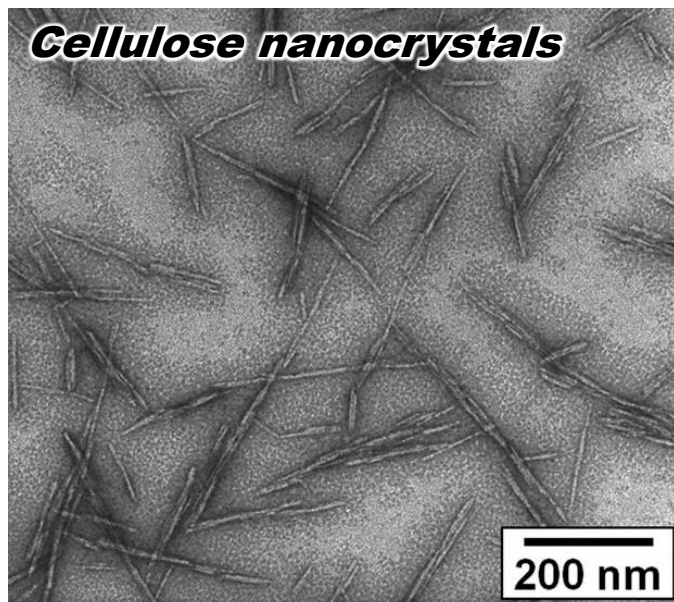
2、ACCナノセルロースについて



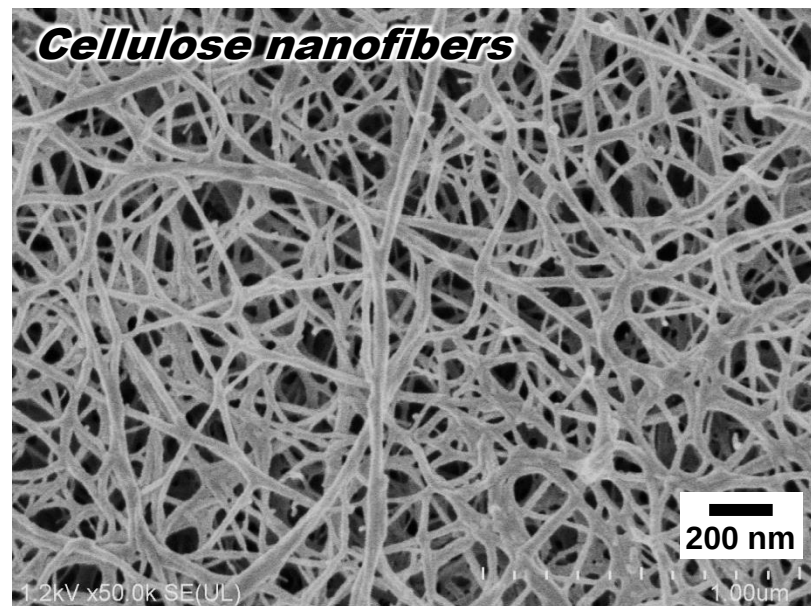
ナノセルロース (Nanocellulose)

- セルロースナノクリスタル Cellulose nanocrystals (CNC) : ロッド状
- セルロースナノファイバー Cellulose nanofibers (CNFs) : 繊維状

繊維幅 100 nm 以下
アスペクト比（長さ/幅） 100 以上

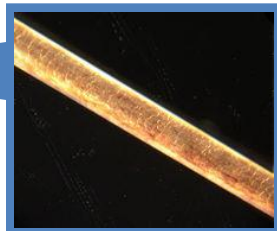


Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3941–3994. より引用



1, Cellulose Nanofibers (CNFs) ?

ナノサイズについて



- 髪の毛 $\sim 100\mu\text{m} \sim$
- コピー用紙（厚み） $\sim 90\mu\text{m} \sim$
- パルプ繊維 $20 \sim 30\mu\text{m}$



1 mm
(1000 μm)

100 μm

1 μm
(1000 nm)

250 nm

100 nm

10 nm

1 nm

縮尺を合わせると・・・

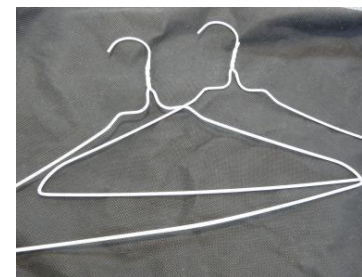


- 新幹線（横幅） $\sim 3\text{m} \sim$



- 鉛筆 $\sim 1\text{cm} \sim$

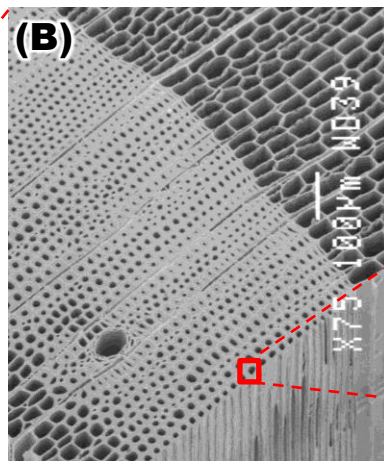
- 針金
 $\sim 3\text{mm} \sim$



「髪の毛」の太さを新幹線の横幅に例えると、ナノセルロースは太さ3 mmの針金よりも細い幅の繊維。

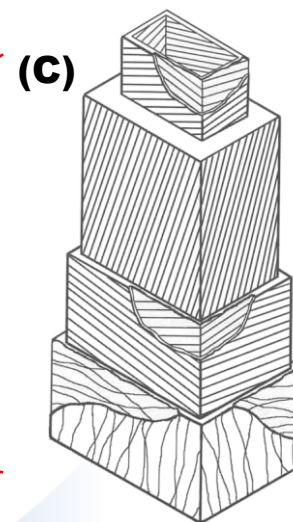
1, Cellulose Nanofibers (CNFs) ?

そもそも「セルロース」ってなに？



(Pinaceae Larix Kaempferi)

細胞壁
Cell wall



紙 **Paper**

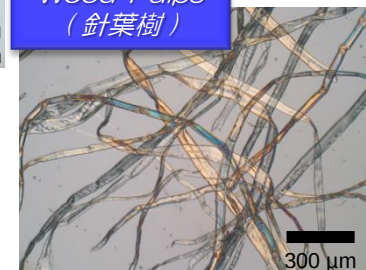


Wood-Pulps
(広葉樹)

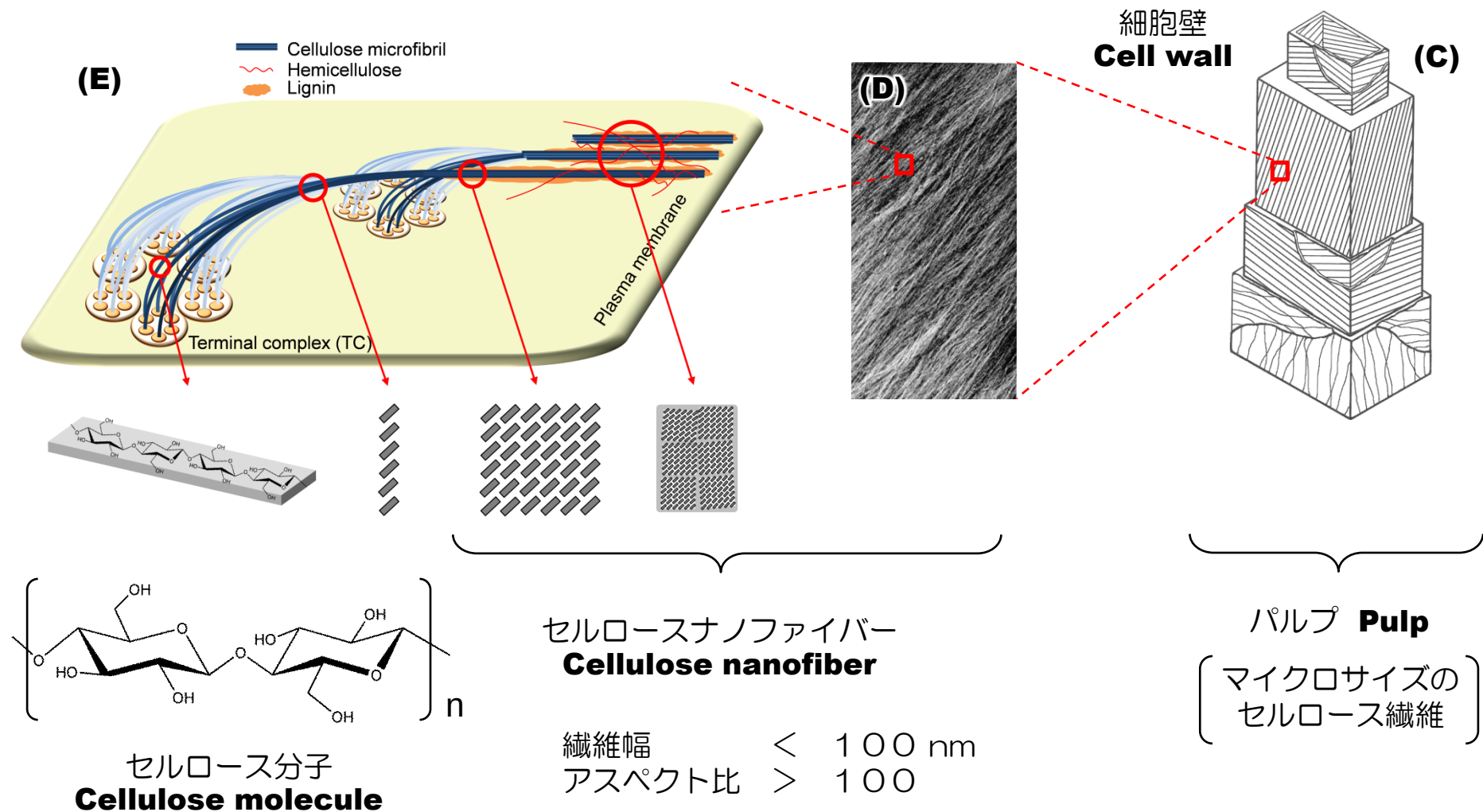


パルプ **Pulp**

Wood-Pulps
(針葉樹)



そもそも「セルロース」ってなに？



(C) 「木質の形成 バイオマス科学への招待」 (編集: 福島和彦ら、出版: 海青社) より引用
 (D) Imamura Y., Harada H., Saiki H., *Bulletin of the Kyoto University Forests*, **1972**, 44, 183-193. より引用
 (E) Cosgrove D., *Nat. Rev. Mol. Cell. Biol.*, **2005**, 6, 850-861.; Moon R. J., Martini A., Nairn J., Simonsen J., Youngblood J., *Chem. Soc. Rev.*, **2011**, 40, 3941-3994. より改変

なぜナノセルロースが注目されているのか？

- 軽量、高強度
- 大比表面積
- 寸法安定性
- 透明性
- ガスバリア性
- 持続型資源

補強用繊維としての比較

補強用繊維	セルロース ナノファイバー	炭素繊維 (PAN系)	アラミド繊維 (Kevlar®49)	ガラス 繊維
密度(g/cm ³)	1.5	1.82	1.45	2.55
弾性率(GPa)	140	230	112	74
強度(GPa)	3(推定値)	3.5	3	3.4
熱膨張(ppm/K)	0.1	0	-5	5
持続型資源	🎯	—	—	—

研究開発が進められている分野



高強度材料
(車・家電製品外装など)



高機能材料
(建材・内装材など)



特殊機能材料
(フィルターなど)



透明材料
(電子・光学製品など)

ナノセルロースフォーラムHPより引用



複合化材料



フィルター



塗 料



ナノセルロース

医療品



食 品



化粧品



さまざまな分野への適用が
検討されています。

1、セルロースナノファイバー (CNF) とは？

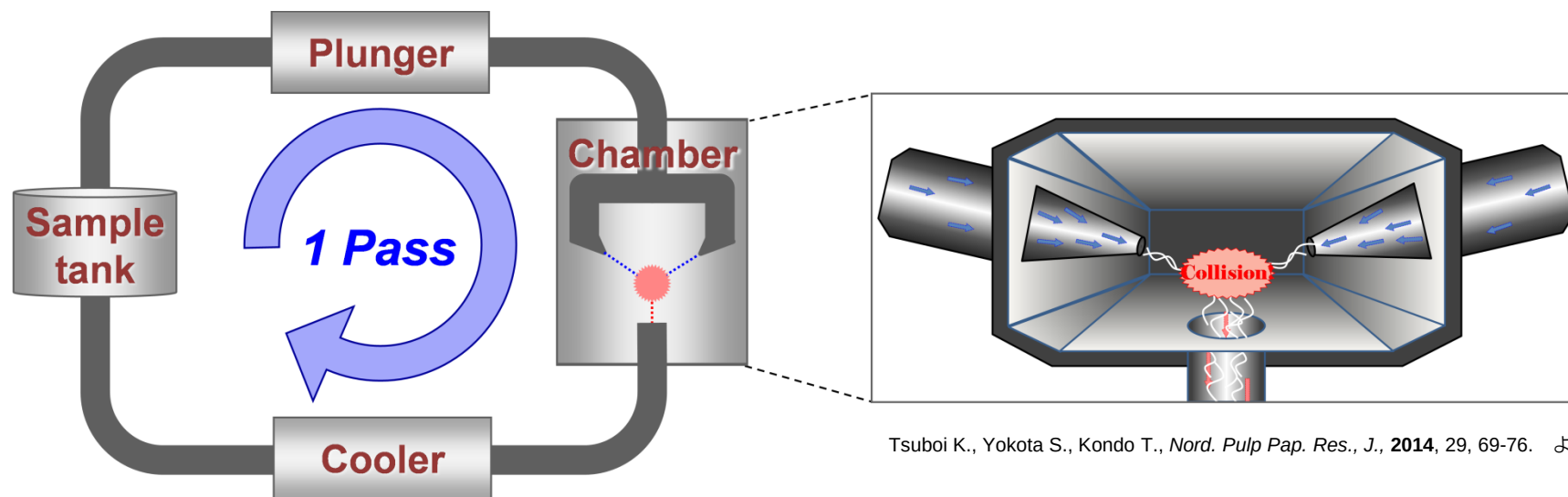
2、ACCナノセルロースについて

3、竹を原料としたACCナノセルロース

4、ACCナノセルロースの販売

水中カウンターコリジョン法 (Aqueous Counter Collision ; ACC)

Kondo T., Morita M., Hayakawa K., Onda Y., *U. S. Pat.*, **2008**, 7, 357, 339. Kondo T., Kose R., Naito H., Kasai W., *Carbohydr. Polym.*, **2014**, 112, 284-290.



Tsuboi K., Yokota S., Kondo T., *Nord. Pulp Pap. Res., J.*, **2014**, 29, 69-76. より引用

さまざまな試料のナノ微細化が可能

- セルロース繊維^{1,2)}
- キチン³⁾
- コラーゲン⁴⁾
- 炭素材料⁵⁾

(カーボンナノチューブ、グラフェン、フラーレンなど)

- 水とサンプルしか使わない
- 化学薬品を使わない

➡ 環境に優しいナノ微細化法

1) Kose R., Mitani I., Kasai W., Kondo T., *Biomacromolecules*, **2011**, 12, 716-720.

2) Tsuboi K., Yokota S., Kondo T., *Nord. Pulp Pap. Res., J.*, **2014**, 29, 69-76.

3) Kose R., Kondo T., *Sen'i Gakkaishi*, **2011**, 67, 91-95.

4) Kondo T., Kumon D., Mieno A., Tsujita Y., Kose R., *Mater. Res. Express*, **2014**, 1, 045016.

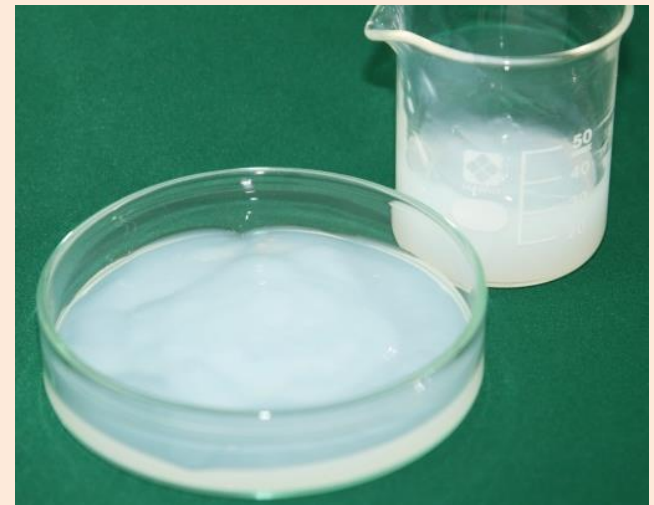
5) Kawano Y., Kondo T., *Chem. Lett.*, **2014**, 43, 483-485.

ACC ナノセルロースの特徴

一般的なナノセルロースの特徴（軽量、高強度、寸法安定性、*etc...*）

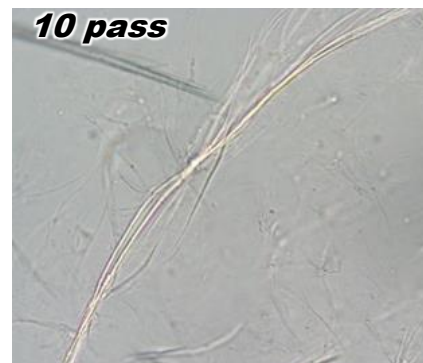
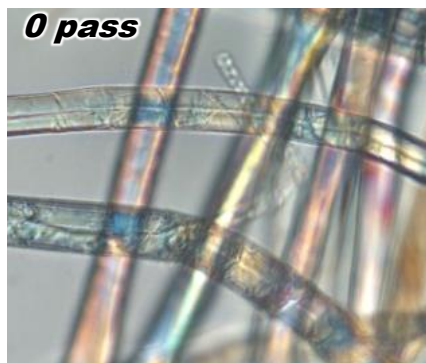


- 繊維幅のコントロールが可能
- 両親媒性を示す
- 原料種により異なる特徴を示す



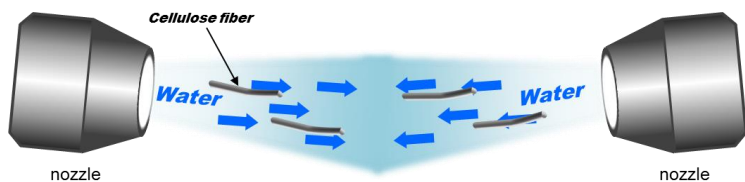
繊維幅のコントロールが可能

ACC法によるナノ微細化は、処理回数を増やすことで進行します。



pass : 処理回数

— : 20 μm



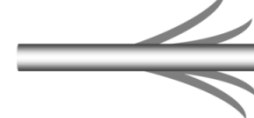
一度の衝突で全ての試料が完全にナノ化されるわけではなく、処理を繰り返すことで徐々に微細化していく。

マイクロサイズ



パルプ

ナノサイズ



ナノセルロース
(ACCナノセルロース)

パルプ繊維は、繊維表面からナノファイバーを引き剥がすように微細化される。

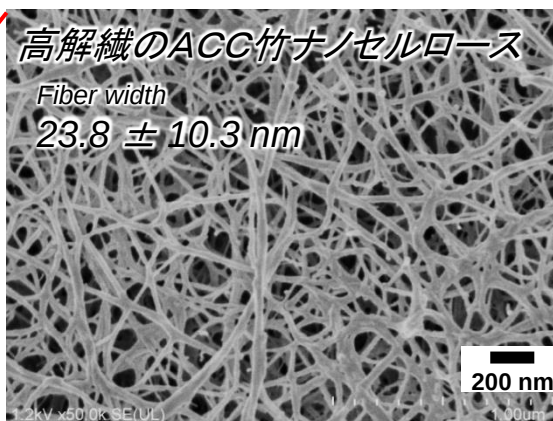
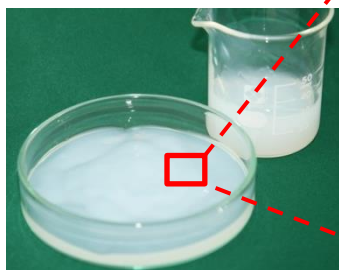
繊維幅のコントロールが可能

微細化程度

Cat.no	微細化の程度	繊維幅の分布状態
A	低	Wide
B	中	Middle
C	高	Narrow

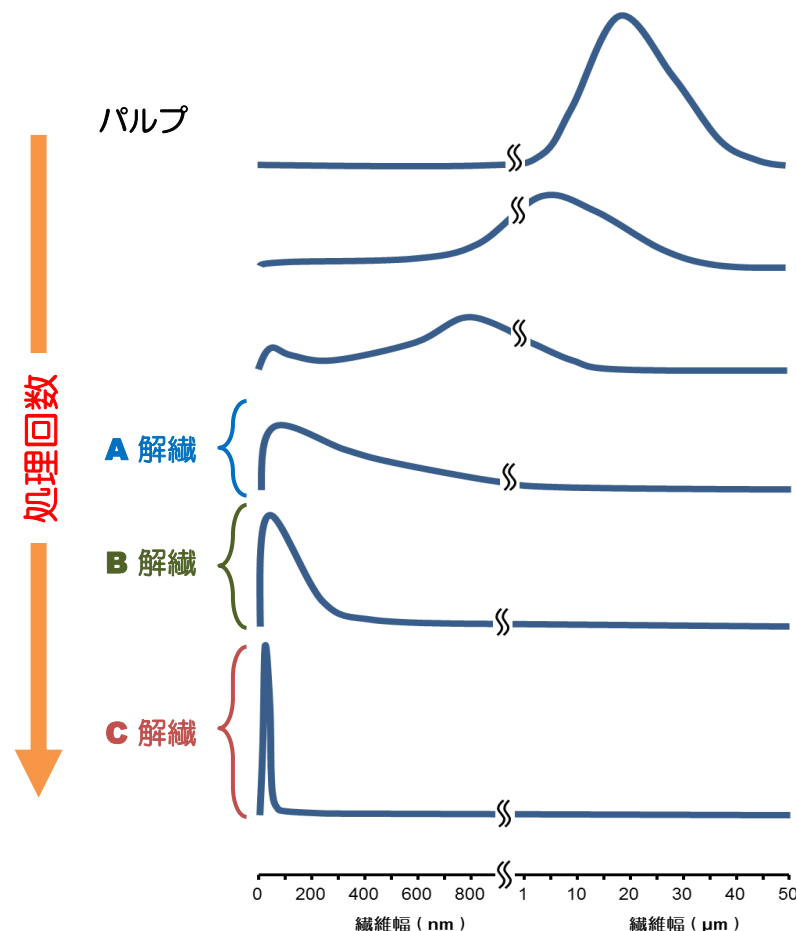
ACCナノセルロースの繊維幅は、処理回数に応じて異なります。微細化の程度（処理回数）が高くなるほど、繊維幅が小さくバラツキの少ないナノセルロースになります。

用途とコストに見合った製品をお選びいただけます。



繊維幅分布のイメージ

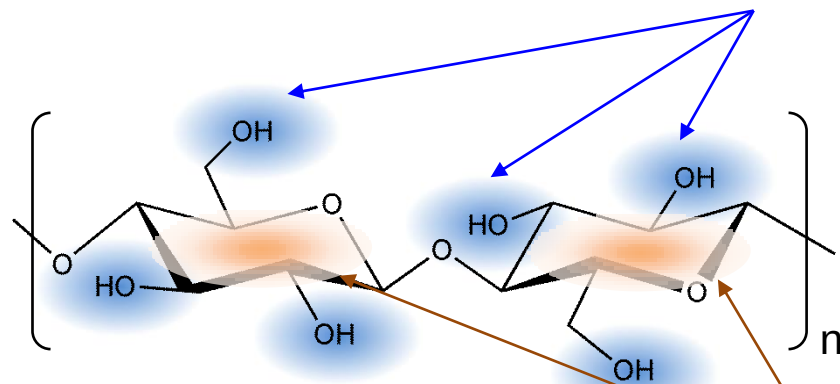
注) 微細化の程度の違いをご理解いただくための「イメージ図」であり、実際の繊維幅分布とは異なります。



両親媒性を示す

特許 第5419120

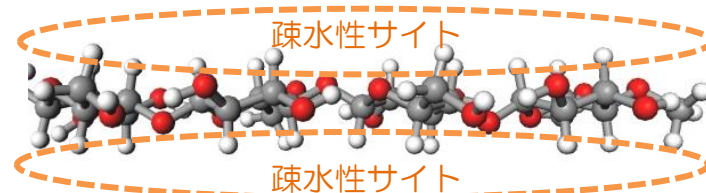
水と馴染みやすい（親水性）



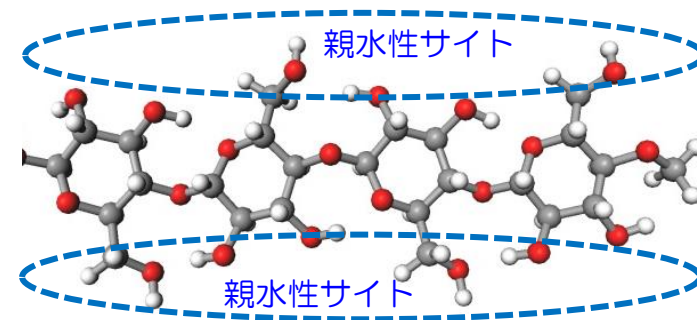
油と馴染みやすい（疎水性）

疎水性サイトと親水性サイトを併せ持つ

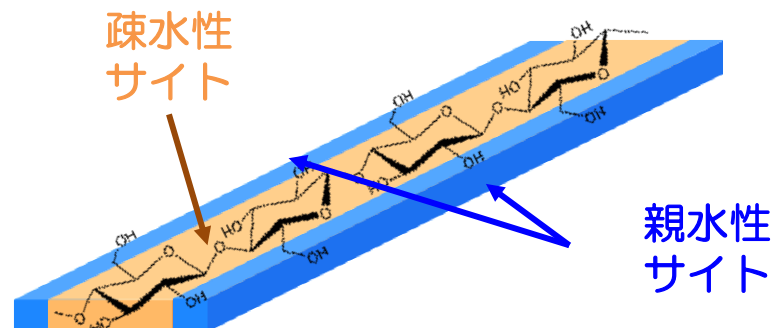
両親媒性分子



横から見た図



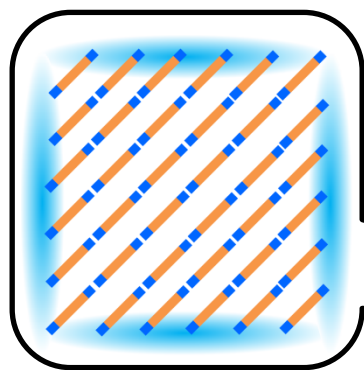
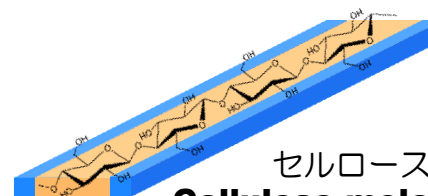
上から見た図



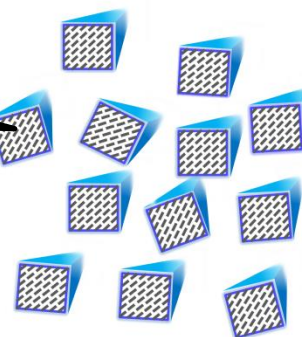
両親媒性を示す

特許 第5419120

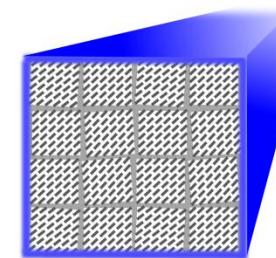
一般的に、
ナノセルロース表面は**親水性**



図のようにパッキングされているため、
セルロースミクロフィブリル表面には
水酸基が露出し、**親水性**を示す。



Single of
Cellulose microfibril



Bundle of
Cellulose microfibrils

化学修飾等により**疎水性表面**に改質

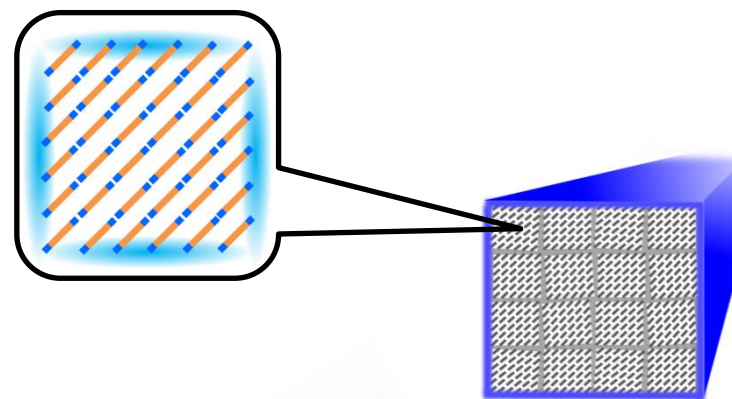
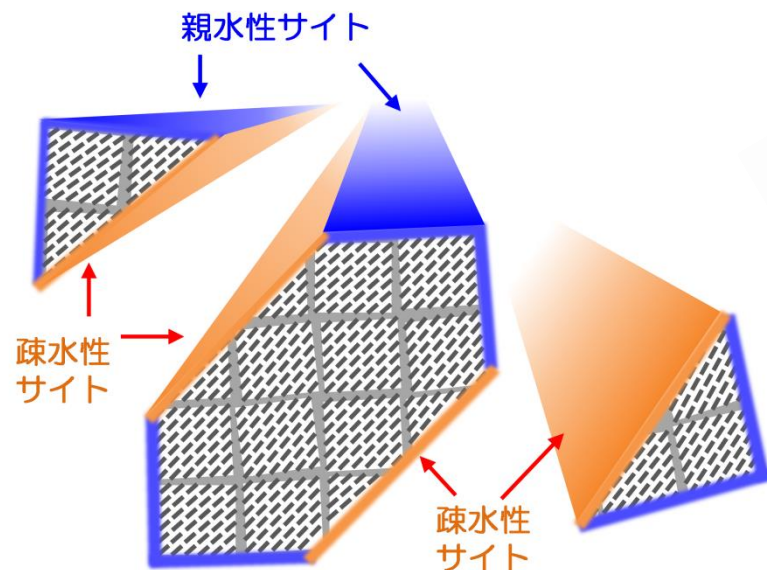
両親媒性を示す

特許 第5419120

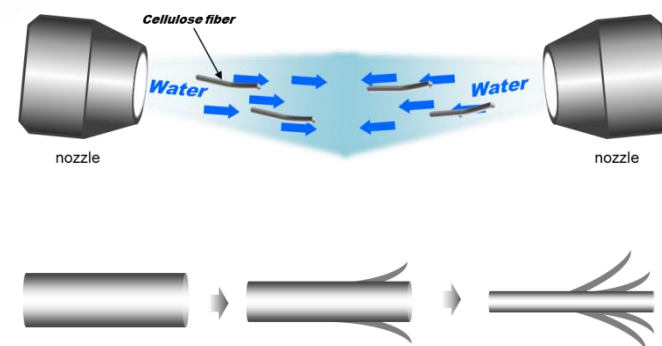
ACCナノセルロース表面は、
両親媒性を示す

親水性部位と疎水性部位

両方が露出していると考えられている



ACC treatment

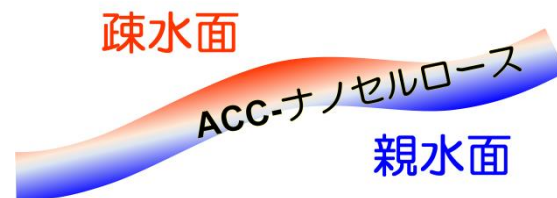
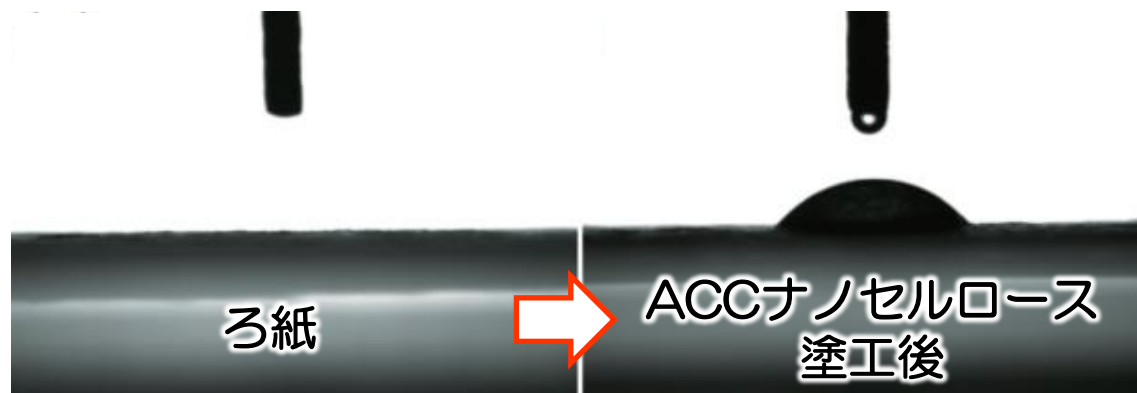


現在推測されているACCナノセルロースの断面図

両親媒性を示す

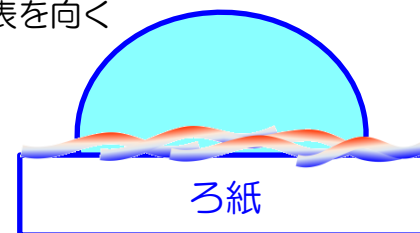
特許 第5419120

水滴を垂らすと・・・



簡略化したACCナノセルロースのイメージ図

疎水面が表を向く



基板の表面改質剤
としての利用が期待される

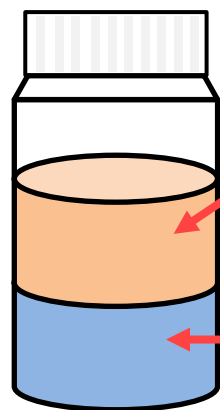
親水面が表を向く



両親媒性を示す

特許 第5419120

原料種により異なる特徴を示す



n -ヘキサン
(疎水性溶剤)

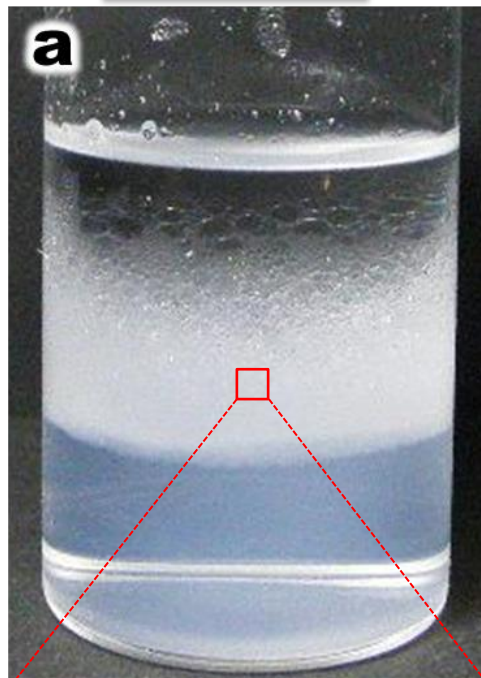
ACCナノセルロース
分散水

同量ずつ、超音波により2分間混合。
混合してから5日後の状態

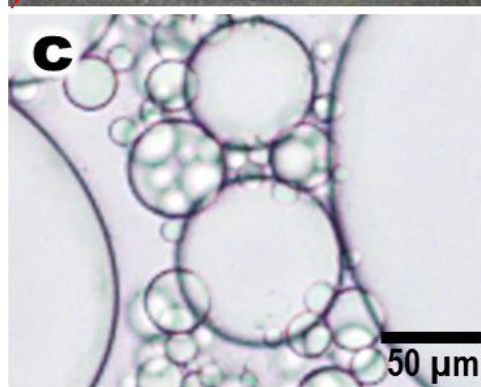
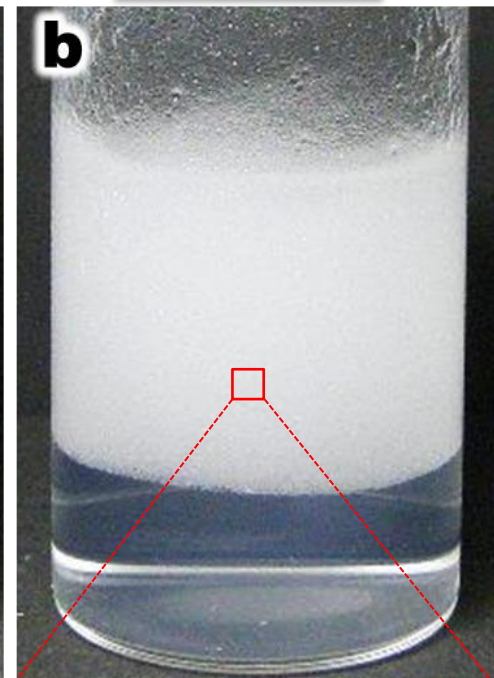


数か月後もこの状態を維持

木材由来



竹由来



Tsuboi K., Yokota S., Kondo T., Nord. Pulp Pap. Res., J., 2014, 29, 69-76.より引用

特開 2015-097992 (2015.05.28)

両親媒性を示す

特許 第5419120

原料種により異なる特徴を示す

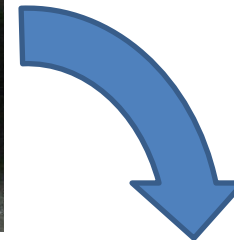
乳化の状態が異なる



木材由来

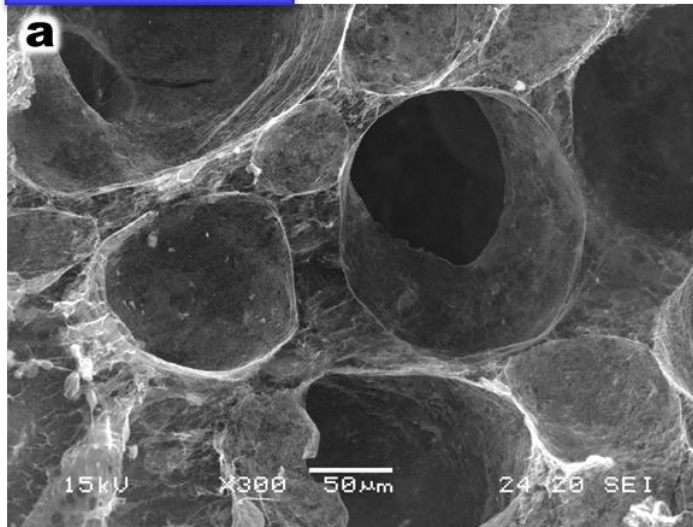


竹由来

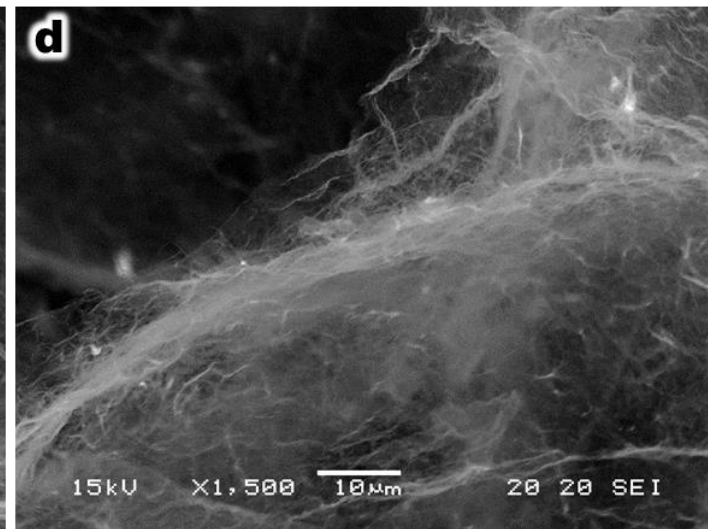
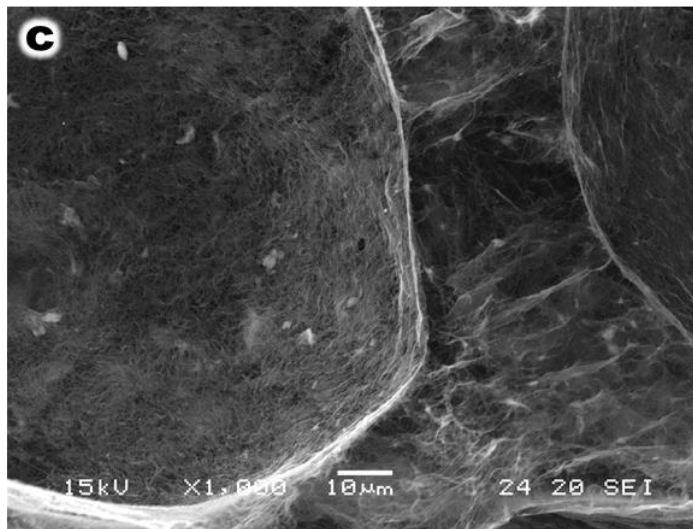
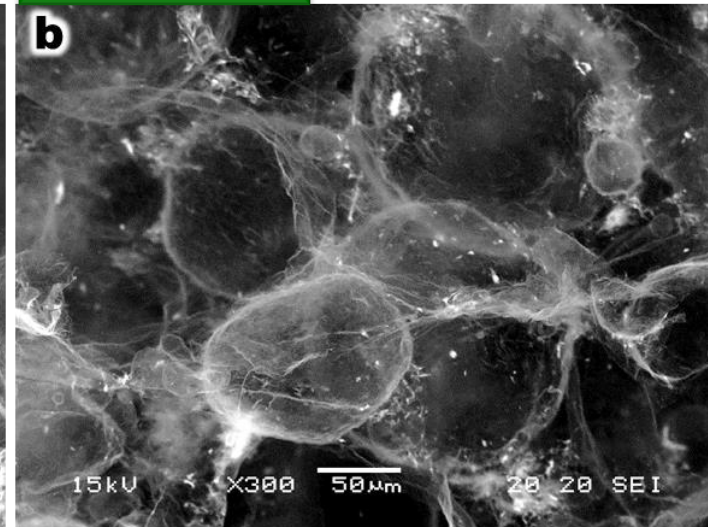


白濁箇所の電子顕微鏡像（SEM像）

木材由来



竹由来



Tsuboi K., Yokota S., Kondo T., *Nord. Pulp Pap. Res., J.*, **2014**, 29, 69-76.より引用

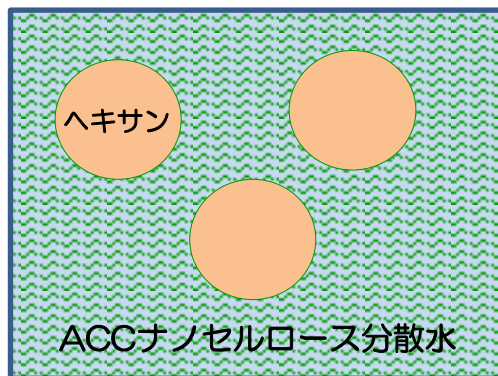
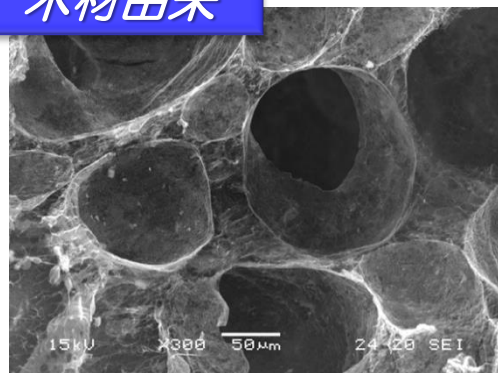
両親媒性を示す

特許 第5419120

原料種により異なる特徴を示す

ACCナノセルロース表面の
親水性-疎水性の割合の違いにより、
エマルション中のミセル形態に違い
が生じたと推測される。

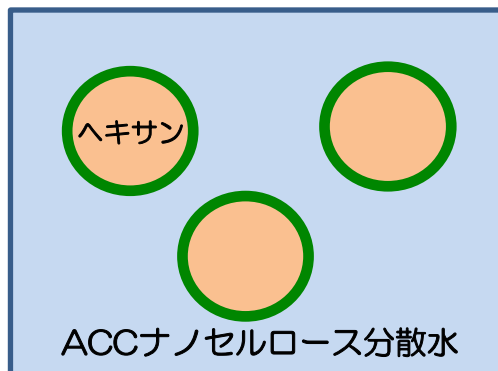
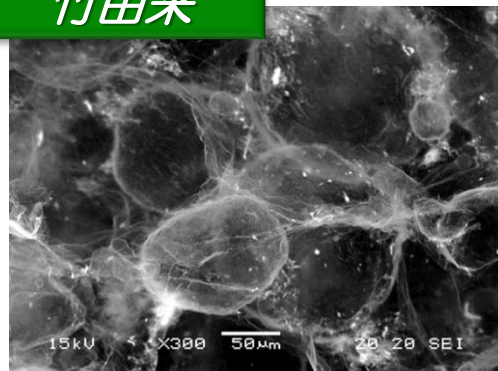
木材由来



O/W 型エマルション

塗料、化粧品、食品等への
用途展開が期待される

竹由来



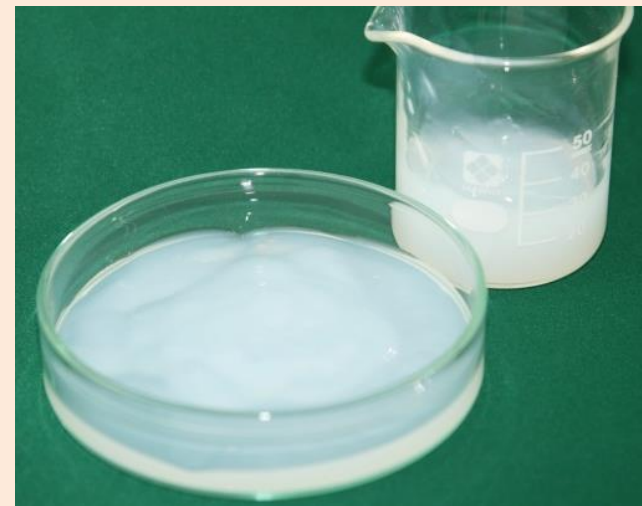
 : ACCナノセルロース

ACC ナノセルロースの特徴

一般的なナノセルロースの特徴（軽量、高強度、寸法安定性、*etc...*）



- 繊維幅のコントロールが可能
- 両親媒特性を示す
- 原料種により異なる特徴を示す
- ???
- ???



まだまだ研究途中ですので、今後、更なる特徴が見つかる可能性は高いと考えています。

- 1、セルロースナノファイバー（CNF）とは？
- 2、ACCナノセルロースについて
- 3、竹を原料としたACCナノセルロース
- 4、ACCナノセルロースの販売

鹿児島県 日本一の竹林面積（16,000 ha）
タケノコの産地

↓
竹林の放置、荒廃



<http://blog.livedoor.jp/syoukaibu/archives/52954810.html> より引用

↓
各市町村、竹の子生産組合等との協力のもと
伐採された竹材を使った竹パルプの生産を開始

竹材の集荷風景



搬出作業



積込、運搬



チップ化



竹チップ

中越パルプ工業株式会社
CHUETSU PULP & PAPER

川内工場における竹材の集荷量推移



1998年 竹パルプの生産開始
2009年 竹紙（竹パルプ100%配合品）の生産開始
2010年 生産ラインの変更（連続蒸解釜⇒バッチ釜蒸解）

竹チップ



竹パルプ



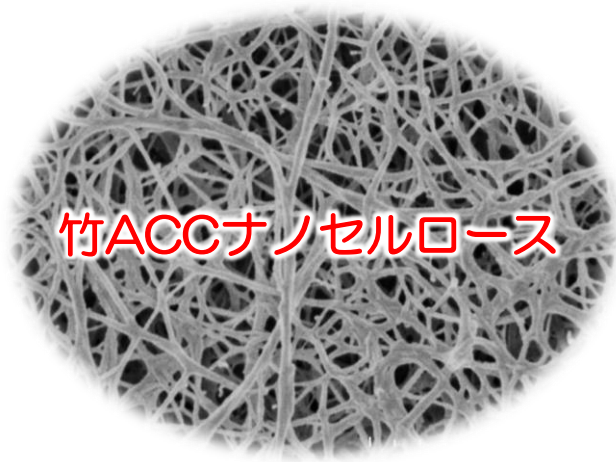
紙



竹紙を原料とした製品



ACC処理



竹ACCナノセルロース

疎水性の割合が高く
両親媒性の特徴が強い



木材由来



竹由来



疎水性の割合が高い
竹ACCナノセルロース

化学修飾なし！

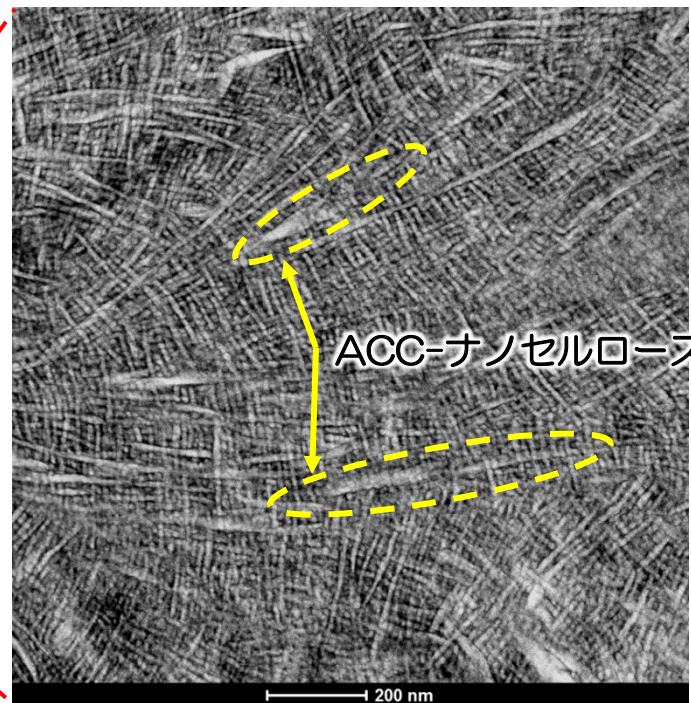
ポリプロピレン（PP）樹脂との均一分散による複合化に成功
（昨年1月プレス発表）

来年度発売予定

ACC-ナノセルロースを均一分散したPP樹脂を射出成型
したPP複合材料



PP樹脂複合材中の結晶化の様子を観察した
透過型電子顕微鏡像



ACC-ナノセルロース

（独）産業技術総合研究所 堀内上級研究員による観察

出光ライオンコンポジット株式会社と株式会社三幸商会との共同研究による成果です。

- 1、セルロースナノファイバー (CNF) とは？
- 2、ACCナノセルロースについて
- 3、竹を原料としたACCナノセルロース
- 4、ACCナノセルロースの販売

ACCナノセルロースのサンプル販売

製品濃度

	濃 度		最小ロット
CNF-1	～	1 wt.%	～ 1 kg
CNF-10	～	10 wt.%	～ 200 g

原料タイプ

Cat. No

BB	竹漂白クラフトパルプ
LB	広葉樹漂白クラフトパルプ
NB	針葉樹漂白クラフトパルプ

微細化程度

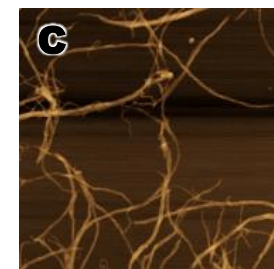
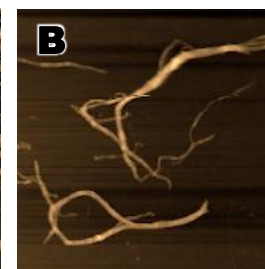
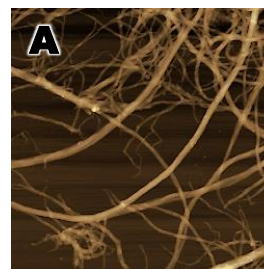
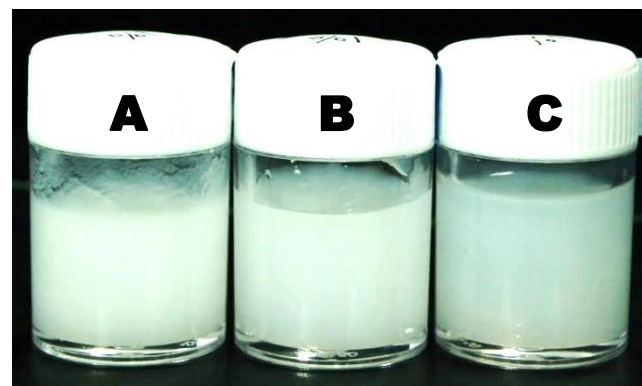
Cat.no	微細化の程度	繊維幅の分布状態
A	低	Wide
B	中	Middle
C	高	Narrow

【お問い合わせ】

高岡本社 開発本部開発部 CeNF 担当

E-mail : cpc-cenf@chuetsu-pulp.co.jp

Website : <http://www.chuetsu-pulp.co.jp/feature/1778>



■ 200 nm

ご注文は弊社ホームページより承っております。

第一期商業プラント建設

生産能力	年間約100トン
稼働予定	平成29年4月
設置場所	当社川内工場敷地内（鹿児島県薩摩川内市）
投資総額	約12億円

テストプラントで製造したACCナノセルロースを、平成25年3月よりサンプル販売して参りましたが、量産化の目途が立ちましたので、第一期商業プラントの建設を決定致しました（本年3月31日発表）。

市場拡大に応じて、順次設備増強を計画して行く予定です。



弊社とACCナノセルロースの共同研究を行っている九州大学大学院農学研究院近藤哲男教授、横田慎吾助教をはじめ、バイオマテリアルデザイン研究室の皆様に変にお世話になりました。ここに付記し謝意を表します。



nano tech大賞2015
産学連携賞 受賞

【受賞理由】

九州大学と共同で竹や間伐材から取り出すセルロースをナノメートルサイズに微細化する技術を開発した。処分に困った天然資源を包装材料や構造材料、光学部品など様々な工業製品に応用できる可能性を示したことを賞す

ご清聴ありがとうございました。