

Nano-Cellulose



ナノ セルロース
セルロースナノファイバー



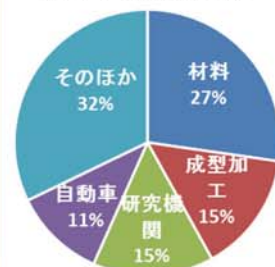
中越パルプ工業株式会社
CHUETSU PULP & PAPER CO., LTD.

ナノセルロースサンプル

Samples of NanoCellulose

2013年3月よりサンプルの提供を開始し、お客様のご意見・ご要望を賜りながら、品質改善・コストダウンなどに取り組んでいます。ここに挙げているサンプルに限らず、ご要望に応じたサンプルを提供し、皆様が最終製品の開発に成功されますようお願い致します。

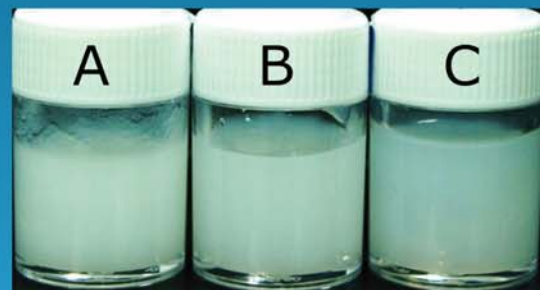
問合せ先業種



項目	濃度 (wt%)	最小ロット
CNF-1	～1%～	1 kg
CNF-10	～10%～	200 g



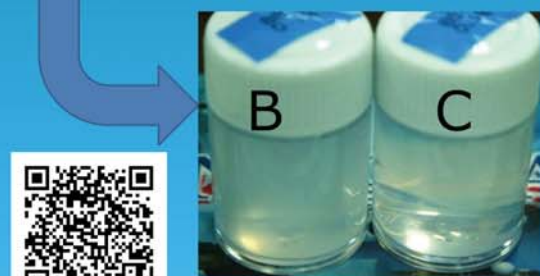
CNF-10



CNF-1: 処理グレードA～C

条件	解繊	状態
A	低	低解繊でコスト重視
B	中	解繊不足の繊維を除去
C	高	よりシャープな繊維径

原料	パルプ
BB	竹
LB	広葉樹
NB	針葉樹



0.1wt%に希釈した写真

品質データ

重合度・分子量は、解繊処理を進めることで低下します。透過率は、解繊処理を進めることで上昇し、透明性が向上します。

原料パルプの種類によっても物性は、変化します。研究用途に合わせてサンプルをお選び下さい。

		竹漂白パルプ			広葉樹漂白パルプ			針葉樹漂白パルプ		
αセルロース純度 (%)		～85～			～87～			～87～		
結晶化度	X線回折法により測定	～66～			～69～			～69～		
処理条件		A	B	C	A	B	C	A	B	C
解繊度合		低解繊	中解繊	高解繊	低解繊	中解繊	高解繊	低解繊	中解繊	高解繊
結晶化度	X線回折法により測定	—	～57～	～56～	—	～65～	～67～	—	～66～	～64～
重合度	銅エチレンジアミン法により測定	～580～	～540～	～450～	～630～	～610～	～490～	～550～	～500～	～420～
分子量	重合度より算出	94000 ～	87000 ～	73000 ～	102000 ～	99000 ～	79000 ～	89000 ～	81000 ～	68000 ～
透過率 (%)	0.1wt%において波長400nm/600nmで測定	～55～/ ～72～	～52～/ ～71～	～65～/ ～84～	～52～/ ～70～	～52～/ ～71～	～64～/ ～83～	～47～/ ～68～	～47～/ ～68～	～61～/ ～82～

※参考データであり、保証値ではありません。 ※天然素材のため、品質データが変動することがあります。

ナノセルロース(NC)の形状

弊社では、一般グレードとして9種類（原料パルプ3種類×解繊度合3種類）のNCを提供しております。研究用途に合わせたサンプルをお選びください。

処理条件を変更することにより解繊度合を調整することができます。

解繊度合が高いほど繊維幅の分布は狭くなり、より均一な製品となります。

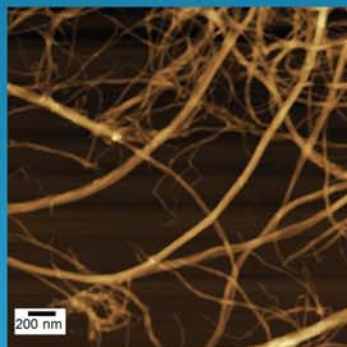
上：NCのSPM画像

繊維幅20nm以下の繊維が多くを占め、観察される平均繊維幅は、数10nm程度であることが分かります。

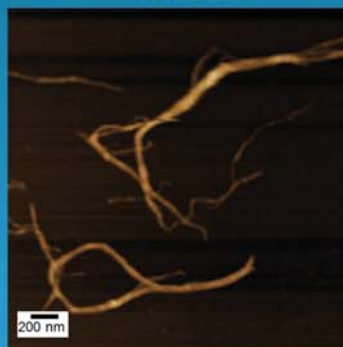
下：NC分散水の分散状態(0.1wt% 24h静置後) (左) 及びSEM観察によるNC中の太繊維の比較 (右)

低倍率によるSEM観察では分解能の関係上、幅約400nm以下のNCは観察できません。この原理を利用しパルプ繊維からNCへの解繊度合を簡易的に確認することができます。

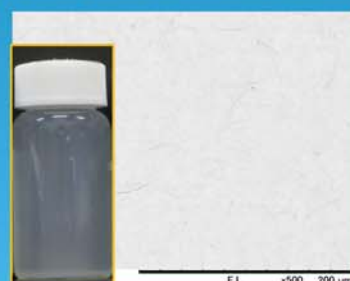
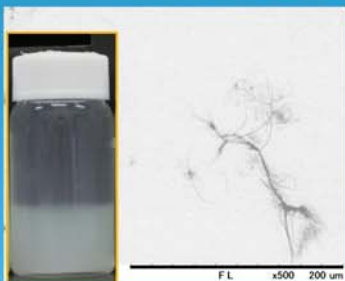
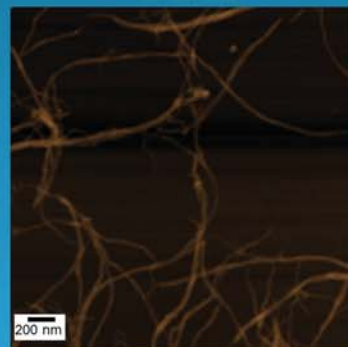
処理条件 A
低解繊



処理条件 B
中解繊



処理条件 C
高解繊



吸着特性

Adsorption Characteristics

Characteristic
property of Products

特徴的な性質

パルプの繊維幅を1,000分の1まで細くした「ナノセルロース(NC)」は比表面積が大きくなり、その結果様々な物質を吸着する優れた能力を持つようになります。その一例として染料の吸着特性を示します。

吸着力改善効果



NCの0.5%懸濁液に、染料を対固形分で2%添加した後、プフナーローで脱水して着色シートを調製しました。

染料の定着率の違いによりシートの発色に差が見られます。さらに、ろ液にも顕著な違いが見られます。パルプのろ液は定着しなかった染料でピンク色を呈していますが、NCの濾液は透明です。比表面積が大きくなったことで繊維の吸着能力が向上したことに由来すると考えられます。

中越パルプ工業株式会社

CHUETSU PULP & PAPER CO., LTD.

創業 : 1947年2月20日
 資本金 : 172億円 (2014.3.31現在)
 従業員数 : 788名 (2014.3.31現在)
 売上高 : 856億69百万円
 (2013.4~2014.3)
 紙生産量 : 762,541t
 パルプ生産量 : 809,148t
 (2013.4~2014.3)

事業内容 :

1. パルプ類、紙類及びその副産物製造、加工、並びに売買
2. 林業、製剤業及び木材の加工、売買並びに緑化事業の施工
3. 化学薬品の製造、加工並びに売買
4. 不動産の売買、賃貸、管理及び仲介並びにスポーツ施設の運営
5. 鉱業、電気供給及び運送業並びに倉庫業他

工場



高岡工場(富山県高岡市)



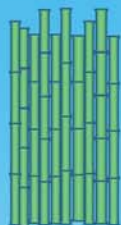
川内工場(鹿児島県薩摩川内市)



二塚製造部(富山県高岡市)

パルプ・ナノセルロースの原料

荒廃した竹林問題から環境保全、地域経済活性化などの社会的課題の解決として、地域と協力して九州地区の竹を年間約2万トン集荷し、竹紙を製造しています。



竹



広葉樹



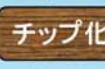
針葉樹

竹チップ
約2万トン/年

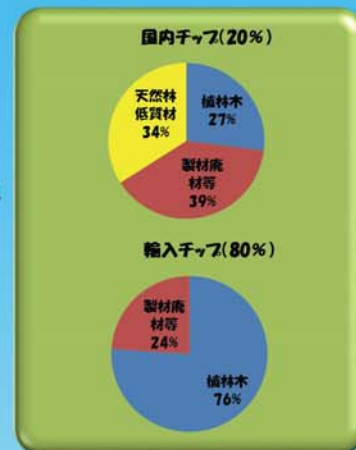


丸太

木材チップ
約240万トン/年



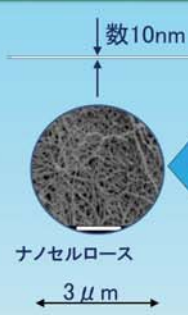
チップ化



ナノセルロース

パルプ

チップ



ナノセルロース



パルプ



チップ

ACC法

蒸解

紙

間伐材や低質材、製材廃材など未利用の材料や植林木をチップ化し、アルカリ薬品で高温、高圧化の蒸解釜で木材の繊維を解し、パルプ化します。洗浄、精選処理されたものを漂白して、連続して抄紙することで紙が製造されます。漂白されたパルプを更に微細な繊維にまで解したものがナノセルロースです。弊社ではACC法と呼ばれる環境に優しい手法を用いてナノセルロースを製造しています。

ACC-ナノセルロースの製造

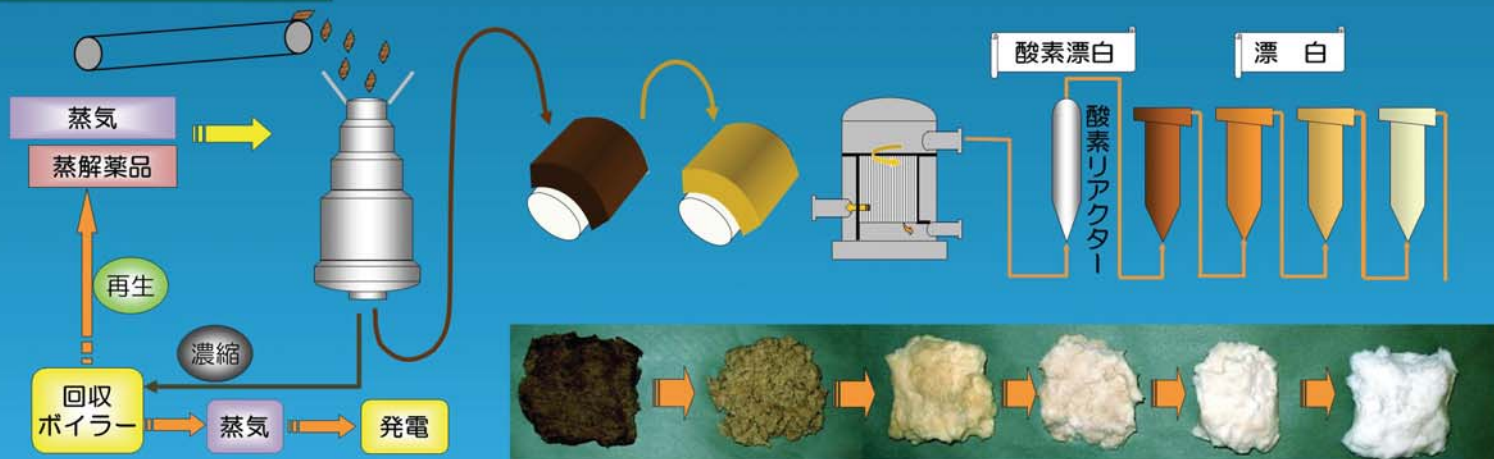
Products currently
in sample work

現在 サンプル提供中

NanoCellulose produced by ACC method

中越パルプ工業では、天然木材および竹などからパルプや紙を製造しています。そのパルプを原料とし、水中対向衝突法（ACC法：Aqueous Counter Collision）によりナノセルロース（NC）を製造し、顧客の品質要望に適したNCの開発を進めております。また、価格の低減、処理能力向上を目的とした前処理方法の開発にも着手しています。

パルプの製造



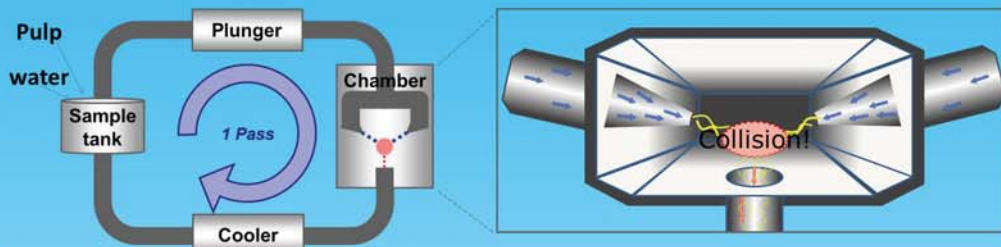
チップは蒸解釜にて、アルカリ薬品と蒸気による高温環境下でリグニンを軟化・除去してパルプ繊維を取り出します。その後、洗浄、精選処理の後に、漂白工程で白色度を向上させます。一方で、蒸解廃液は濃縮してボイラーで燃焼。燃焼時のエネルギーは蒸気に、更に電気に変換して利用します。ボイラーの燃焼粕はリサイクルして蒸解薬品へ変換して再利用します。エネルギーと薬品の2つのエコサイクルを実現しています。

ACC-ナノセルロースの製造

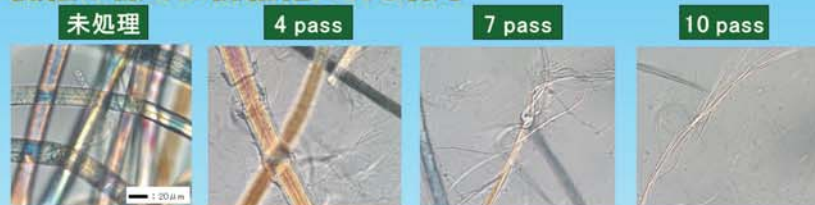
水中対向衝突法：ACC法 (Aqueous Counter Collision)

Kondo, T. et al., US Patent No. 7,357,339

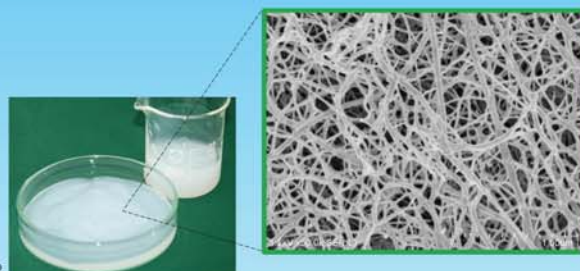
サンプルタンクに投入したパルプ懸濁水をプランジャーにより加圧し、チャンバー内の相対するノズルより高速で噴射、衝突させることにより微細化を行います。衝突時に水が繊維内部に侵入する力で繊維間の弱い結合がほぐれ微細化が進みます。



繊維が徐々に微細化される様子



光学顕微鏡400倍観察：顕微鏡で見える太い未解繊の繊維が徐々に少なくなる。



ACC法とは・・・

水中対向衝突法（ACC法）は、素材の種類を問わない水のみを用いるナノ微細化法のため、ナノ産業素材のみならず食品、医療にも適用可能です。また、得られる材料は、ナノスケールでサイズ調整が可能です。

さらに、同じセルロースでも、ACC法によってナノサイズにすることにより、植物か、微生物か、あるいは、海藻か、など原料の由来に依存して、それぞれの特徴の違いが顕著に表れてきます。

九州大学大学院農学研究院
サステナブル資源科学講座
バイオマテリアルデザイン分野



近藤哲男 教授

ACC-ナノセルロースの表面特性

Surface Property of ACC-NanoCellulose

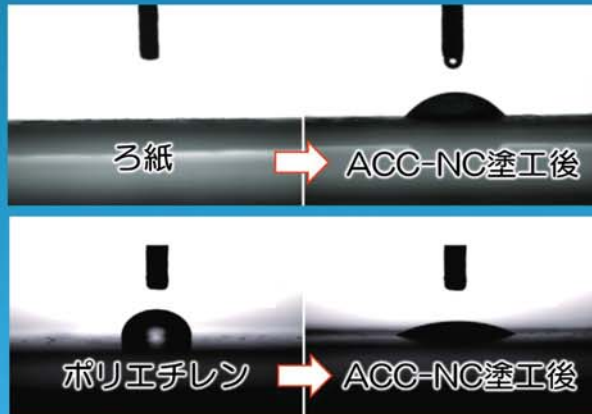
Characteristic
property of Products
特徴的な性質

ナノセルロース（NC）の製造には現在さまざまな手法が提案されていますが、中越パルプ工業ではACC法（*Aqueous Counter Collision method*：水中対向衝突法）を用いた製造を行っています。

このACC法により得られるナノセルロースのファイバー表面は、他の手法では観られない「両親媒性」の特徴を有しています。

表面改質効果

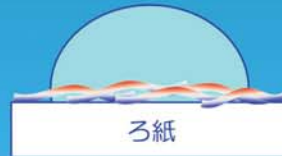
特許 第5419120



Kose, R., Kasai, W., Kondo, T., *Sen'i-Gakkaishi*, 67, 7, 163-168 (2011)

水を良く吸う「ろ紙」にACC-ナノセルロース分散水を塗ると、水をはじくようになります。逆に、水をはじく「ポリエチレンシート」に塗るとはじかなくなります。

「ろ紙」ではNCの親水性部位が表面に吸着することにより疎水性部位が外を向き、「ポリエチレンシート」では疎水性部位が表面に吸着することにより、親水性部位が外を向くためと考えられます。



乳化作用効果

特願 2013-239073

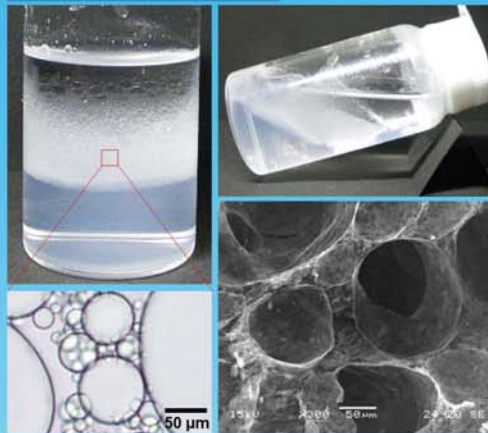
ACC-ナノセルロース分散水を疎水性の有機溶剤と混合すると、安定なエマルジョンを形成します（写真は混合してから5日後の状態）。

ACC-ナノセルロースの疎水性表面が有機溶剤を覆い、ミセルを形成するためと思われます。

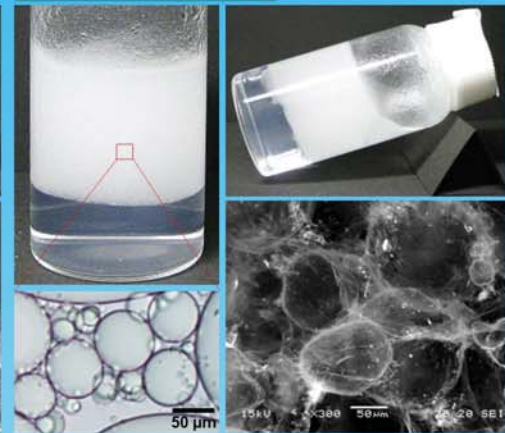
ミセルの形成



木材由来 ACC-NC



竹由来 ACC-NC



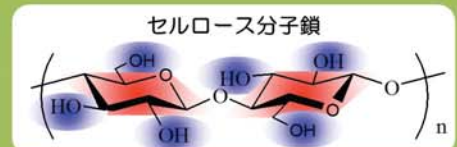
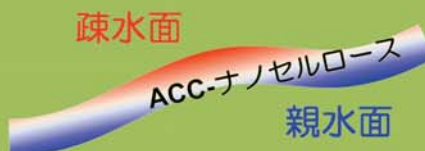
Tsuboi, K., Yokota, S., Kondo, T., *Nord. Pulp Paper Res. J.*, 29, 1, 69-76 (2014)

その様子は、ACC-ナノセルロースの原料であるパルプの種類により異なります。ACC-ナノセルロース表面の疎水性と親水性の割合が、原料種により変わるためと考えています。

Amphiphilic Property

右下図のように、セルロース分子は疎水性と親水性の部位を持つ両親媒性分子です。しかしその集合形態であるセルロース繊維は、親水性部位が表面に露出しているため、良好な水への親和性を示します。

ACC法は特有のナノ微細化メカニズムにより、セルロース分子の構造に由来する疎水性部位をファイバー表面に露出させることで、両親媒性の表面特性を持つNCの製造を可能にしています。



ナノセルロース配向性シート

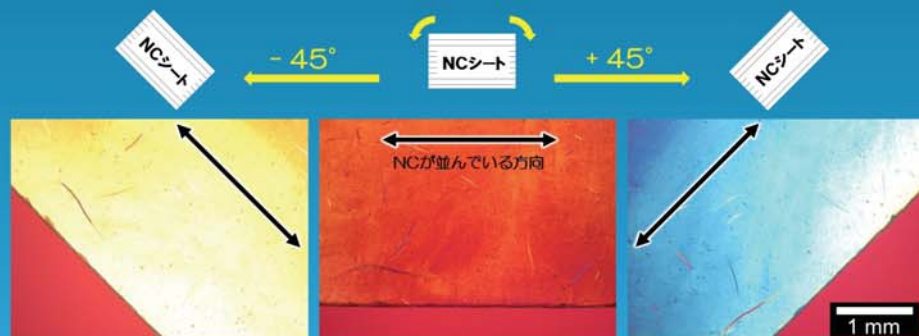
Oriented NanoCellulose Sheets

中越パルプ工業ではナノセルロース（NC）の更なる利用法拡大に向け、NCの制御に関する研究も行っています。その一例として配向性シートをご紹介します。

NCはナノサイズの幅を有したアスペクト比の大きなファイバーのため、「向きを揃えて並べる」ことは困難です。しかし、弊社では同一シート内に複数の配向性を持たせたシートの調製に成功しました。

特願 2013-171973

1方向のNC配向性シート



【図1】 1方向に配向したNCシートを鋭敏式検板を挿入した偏光顕微鏡で観察した像。同一シートを左右に45°回転させて色調の変化を観察した。

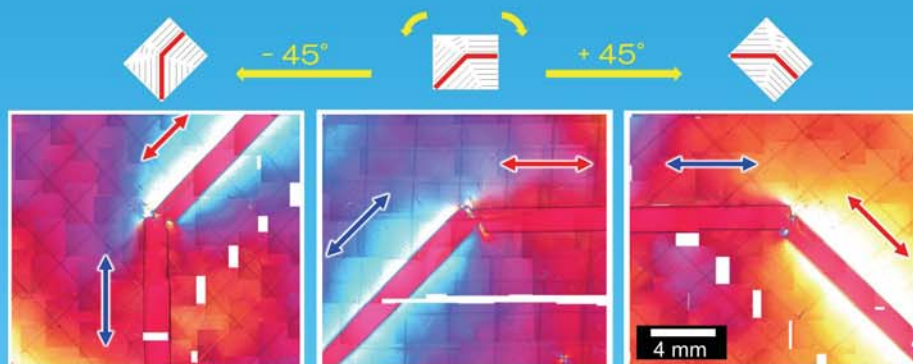
図1は調製したNCシートの偏光顕微鏡写真です。

鋭敏色検板（530 nm）を用いて干渉色の変化を観察したところ、NCシートの向きにより、黄色・赤色・青色の色調変化が観られました。これは、図中の矢印の方向にNCが配向していることを示唆しています。

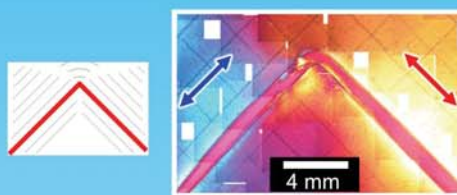
2方向のNC配向性シート

図2、図3は、NCを2方向に配向させたNC配向性シートの偏光顕微鏡写真です。40倍で撮影した写真を貼り合わせ、NC配向性シートを広範囲に観察しました。1枚のシートの中で2方向に配向している様子が分かります。（分かり易くするため、同じ向きの配向を青と赤の矢印で示してあります。）

図2は135°に、図3は90°になるように配向方向を設定して調製したシートです。このように、任意の角度に設定することが可能です。

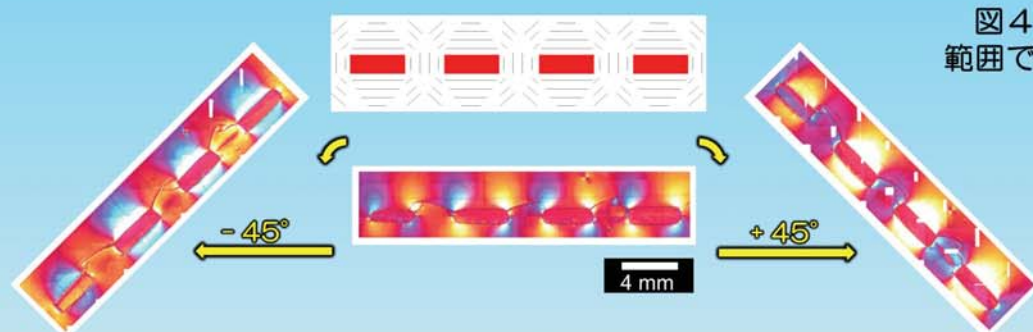


【図2】 配向方向が135°異なるNCシートを鋭敏式検板を挿入した偏光顕微鏡で観察した像。写真上のイラストは配向方向を模式的に表現した図。



【図3】 配向方向が90°異なるNCシートを鋭敏式検板を挿入した偏光顕微鏡で観察した像。写真上のイラストは配向方向を模式的に表現した図。

複雑な方向のNC配向性シート



【図4】 NCを複雑な方向に配向させたNCシートを鋭敏式検板を挿入した偏光顕微鏡で観察した像。写真上のイラストは配向方向を模式的に表現した図。

図4のように、配向方向を細かい範囲で制御することも可能です。

この配向性シートの利用方法については現在検討中です。ご興味のある方からのご連絡をお待ちしております。

ナノセルロースシート & 成形体

Nano Cellulose Sheet & Molding

Products currently
in development

現在開発中

中越パルプ工業では、ACC法により得られたナノセルロース（NC）を用い、その特徴を活かした用途展開を検討しています。

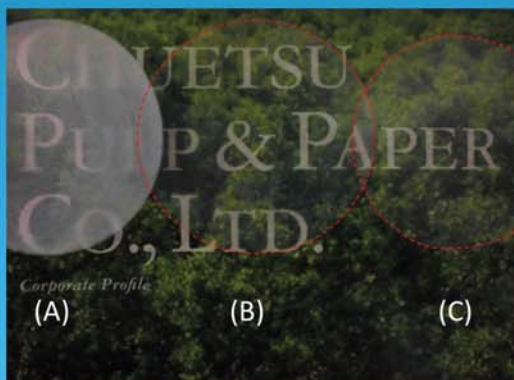
一般に、NCから作成する成形物は強度に優れ、高い寸法安定性や熱安定性を有すると言われています。これらの特性から様々な用途への展開が期待されています。

ナノセルロース100%シート

NCから作成したシートは強度に優れ、寸法安定性が高くガスバリア性も有しています。また、繊維の幅が数10nmと非常に細いため、NCで作成したシートは透明性を有しています。これらの特性から包装材料や構造材料に留まらず光学材料としても用途展開が期待されます。特に当社固有の材料である竹のNCから作成したシートは、樹脂を含浸させなくても高い透明性を有しています。

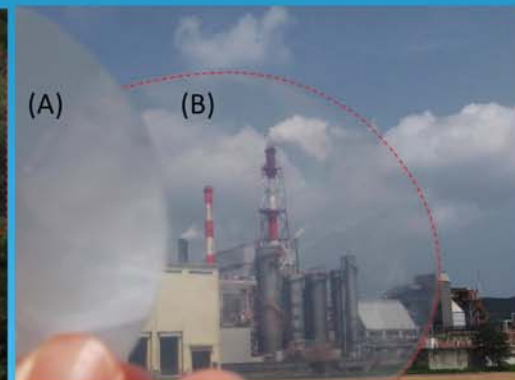
Summary

このシートの透明性は、NC製造工程の解繊処理を進める事により向上します。現在弊社で販売しております高解繊品よりも、さらに解繊を進めた「超高解繊品」では右図のような透明性の高いシートの作製が可能です。現在は、連続シートの提供に向けた開発を行っています。



厚さ50μmのNCシート

(A)竹 低解繊 (B)竹 高解繊 (C)竹 超高解繊



NCシート越しに写る弊社高岡工場

50μmNCシート(A)竹 低解繊 (B)竹 超高解繊

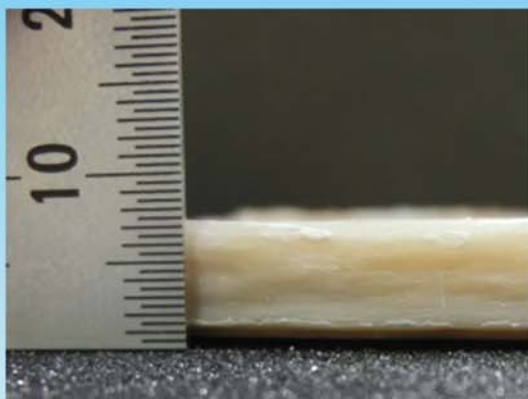
ナノセルロース100%成形体

弊社では、樹脂などを併用しない、NCのみからなる3次元のナノセルロース成形体の調製に成功致しました。非石油、非可食性の天然材料を原料とし、鋼鉄をも凌ぐ強度を持つ構造材料の製品化に向けて、工業的なプロセスの開発に着手しています。また、製品用途を模索しています。

このナノセルロース100%成形体は、厚みや形状を自由にデザインすることが出来ます。また、調製条件を変えることにより、更なる強度の向上や機能性の付与なども可能となっています。

Summary

この成形体の強度は、NC製造工程の解繊処理を進める事により向上します。右図のように任意の色に着色する事も可能となっています。円形状や角板状など任意の形状へ加工することも可能となっています。



厚さ7mmを超えるNC成形体



円形状のNC成形体(直径15cm)&
着色した角板状のNC成形体(9.5cm角)

有機-無機ナノ複合体

Organic - Inorganic Nanocomposite Material

Products currently
in development

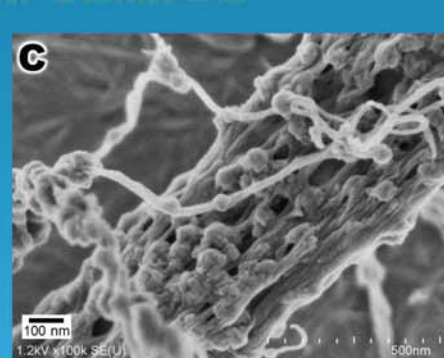
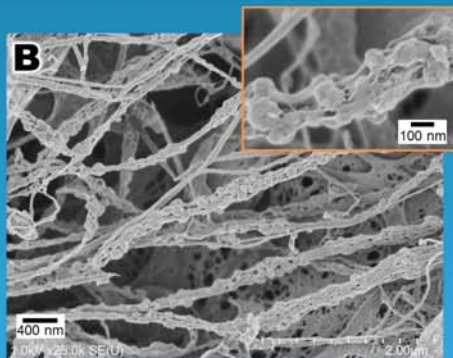
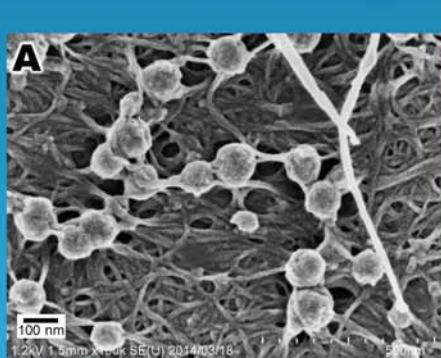
現在開発中

中越パルプ工業では、ACC法により得られたナノセルロース（NC）を用い、その特徴を活かした製品開発を行っております。

現在開発中の「有機-無機ナノ複合体」は、NCと炭酸カルシウムを独自の手法によりナノスケールで複合化させた製品です。この複合体は、NCを軸に微細な炭酸カルシウムが数珠状に連なった特徴的な形態を有しております。表面特性が通常のNCと異なると考えられ、様々な用途への展開が期待されます。

特願 2013-207978

ナノセルロース / 炭酸カルシウム ナノ複合体



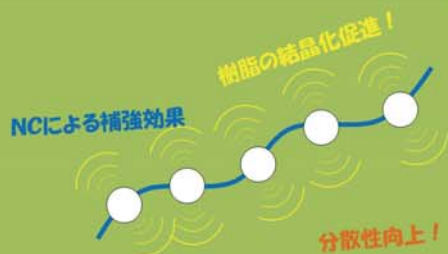
NC / 炭酸カルシウム ナノ複合体のFE-SEM像（分散水を凍結乾燥して観察）。各画像は、ナノ複合体が単分散している箇所（A）、凝集した箇所（B）、さらに凝集した箇所（C）。

右図のように、通常のNC分散水に比べ、水への分散性が良好なことから、ナノ複合体は凝集し難い表面特性を有すると考えられます。

Application

樹脂等の補強材として用いた場合、NCの補強効果に加え、炭酸カルシウムによる樹脂の結晶核材としての効果も期待できると考えています。

また、炭酸カルシウムがNC間の凝集を阻害することにより、樹脂内での分散性も向上すると考えています。

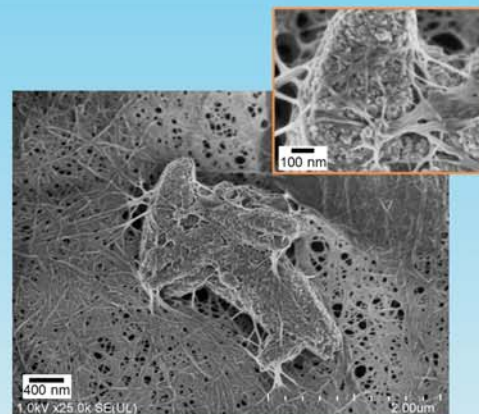
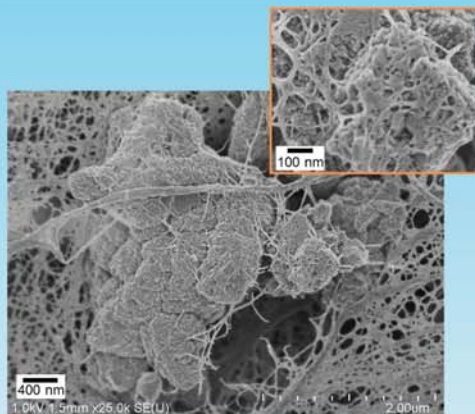
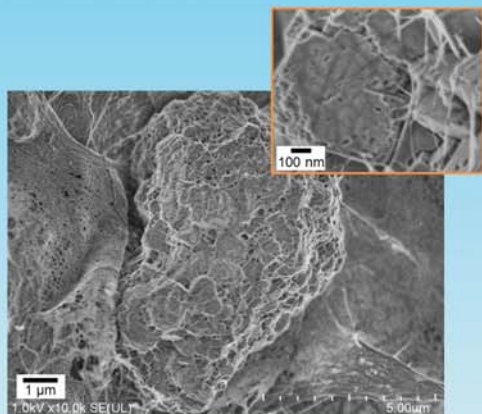


NC分散水（左）とナノ複合体分散水（右）の比較。共にNC含有量は0.05 wt%。

炭酸カルシウム / ナノセルロース複合体

炭酸カルシウム主体の複合体

NCが炭酸カルシウムの結晶や凝集体中に取り込まれたような構造を持つ、炭酸カルシウムをベースにしたNCとの複合体についても開発中です。製品中にご使用の炭酸カルシウムと置き換えるだけで、新たな機能性の付与が期待できると考えています。



炭酸カルシウム / NC 複合体のFE-SEM像（分散水を凍結乾燥して観察）。調製条件により形態が変化する（現在、制御条件の検討中）。

ナノセルロース複合樹脂

Nano Cellulose Composite Resin

Products currently
in sample work

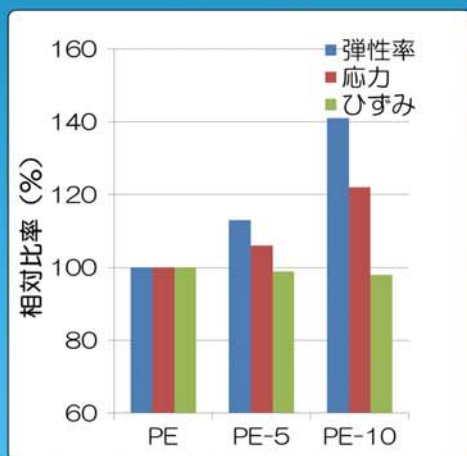
現在 サンプル提供中

複合樹脂ペレットのサンプル販売を行っております。

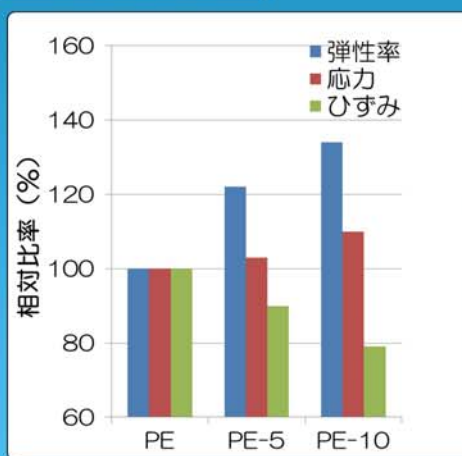
中越パルプ工業では、ナノセルロース（NC）の優れた特徴（高強度、高弾性率、低線熱膨張性、等）を活かした用途開発を行っております。その1例、汎用プラスチックとの複合化では、実用化の探索を目的としたサンプル販売により、さまざまな業種の方々に御評価いただいております。現在提供中の弊社の複合樹脂は、NCの表面修飾処理を行わず、分散剤添加のみで複合化したもので、NCの配合率3%、5%、10%の3種類です。ベース樹脂は中密度ポリエチレン（PE）です。

複合樹脂の特性

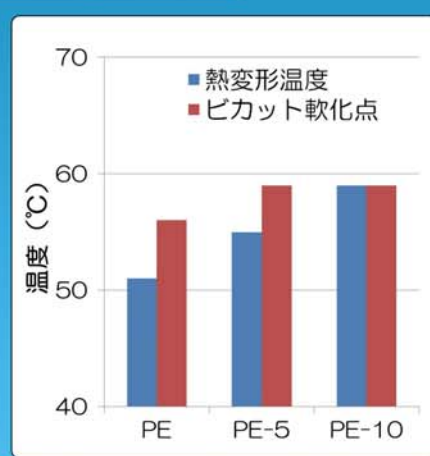
曲げ強度



引張強度



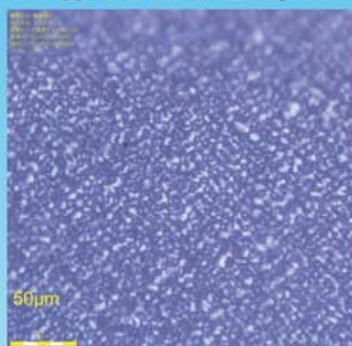
熱的特性



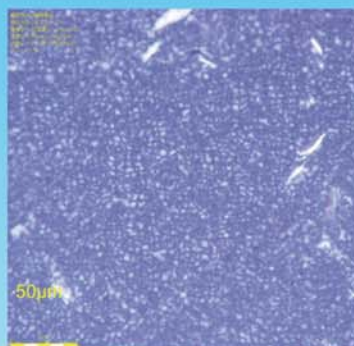
PE：NC無配合PE、 PE-5：NC5%配合PE複合樹脂、 PE-10：NC10%配合PE複合樹脂
配合したNCは、広葉樹由来のBグレードです。

結晶性

NCを配合することにより、PE樹脂の結晶サイズが微細化していることが確認されました。PEの結晶核剤としての効果が期待されます。ただし示差走査熱量計(DSC)による分析では、明確な差は認められません。



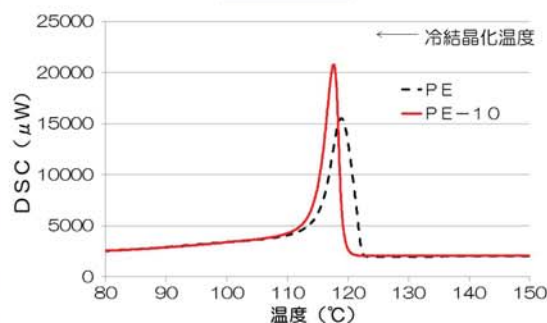
(左) 無配合PE



(右) NC10%配合PE複合樹脂

マイクロスコープ偏光顕微鏡画像

DSC曲線



ご提案

補強効果の高い素材をお求めの方には、NC配合率10%、広葉樹由来、B解繊、をお勧めします。変色を懸念される場合は、針葉樹または竹の原料を推奨しております。

各種原料を取り揃えていますので、ご使用用途に応じたサンプルの提供も可能です。お気軽にご相談ください。皆様のご要望にお応えします。

表面疎水化ナノセルロース

Surface-hydrophobized NanoCellulose

中越パルプ工業では、ACC法により得られたナノセルロース（NC）を用い、NCの長所を生かしたまま、異なる特性を与えた材料の開発も行っています。

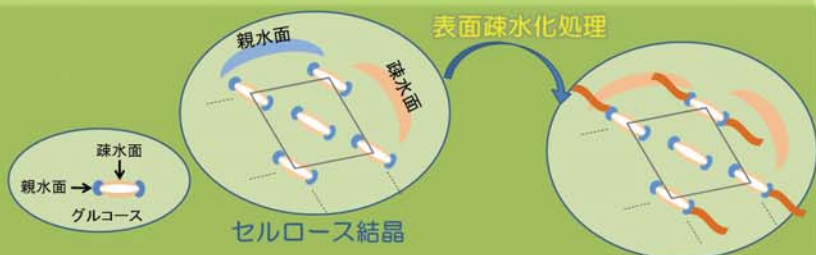
開発中の「**表面疎水化ナノセルロース**」は、独自に開発した手法によりナノセルロース繊維表面を化学修飾により疎水化しております（modNC）。この疎水化処理により、NCに比べ疎水性樹脂への分散性が向上し、樹脂補強効果も改善する事が出来ます。

現在も、さらなる用途の拡大を目指して研究を進めているところです。

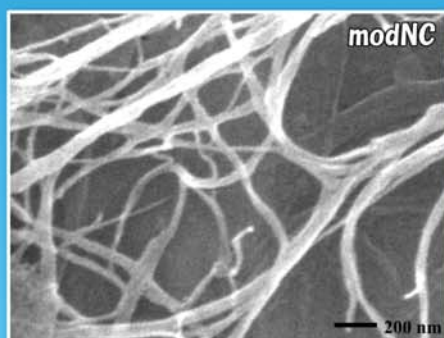
特願 2014-143851

Purpose

ナノセルロース（NC）の結晶性およびナノ繊維形状を維持したまま、疎水性を大幅に向上させることで、ポリオレフィンなどの疎水系樹脂に対する分散性をNCに付与する事を目的として、検討を行いました。



表面疎水化ナノセルロースの物性評価



繊維形状

NCを、化学修飾によって疎水化しても繊維形状を保っています。しかし、繊維幅が平均 20nm程度から 30~60nm程度にまで増大します。

溶媒分散性



疎水性溶媒（写真は、トルエン・デカリン）中への分散性が付与されました。水には分散しません。

濡れ・接触角



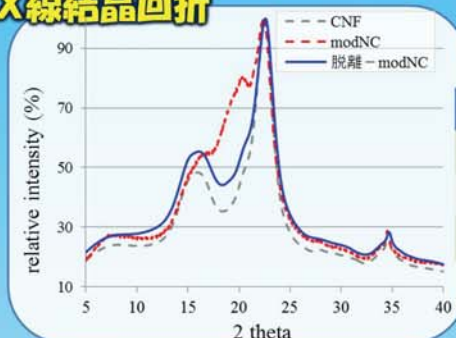
NCに対しmod-NCは、シート時の水接触角が大幅に増加しており、疎水性が増大していることが解ります。

フラスチックとの相溶性



ポリプロピレン（PP /w MAPP）と混練した複合樹脂フィルムです。
modNCにおいて目視では凝集物は殆ど見当たりません。しかし、顕微鏡観察では微細な凝集が残存しています。

X線結晶回折



比結晶化度 (CrI)

	CrI (%)
NC	66
modNC	ND
脱離-modNC	59

mod-NCはX線回折が大きく変化しますが、疎水基を脱離すると、再びセルロース様のX線結晶回折を示します。つまり、疎水化してもNCの結晶構造は大きくは変化していないことが解ります。

Summary

- modNCは、NCの結晶構造を保持したナノ繊維であり、非常に高い疎水性を保持していました。
- 現段階では微細な凝集が残存していますがPPとの混練も可能です。
- 混練法などのさらなる改善を進めています。

安全性データ 皮膚刺激性

Safety Date Dermal Irritation

中越パルプ工業で製造したナノセルロースの皮膚一次刺激性試験を行いました。

皮膚刺激性評価方法

試験法：皮膚一次刺激性(OECD Guideline for the Testing of Chemicals 404(2002)に準拠)

試験依頼先：試験依頼先 一般財団法人日本食品分析センター

試験成績書発行年月日 平成27年1月6日

試験成績書発行番号 第14122436001-01号

検体：中越パルプ工業製 ナノセルロース懸濁液(品番:BB-1%-D)

(水と竹パルプのみで調製し防腐剤など一切添加していないサンプル)

テスト日時：2014年11月27日～(試験開始時は製造後6日経過)

テスト期間：24時間の閉鎖適用

試験動物：日本白色種雄ウサギ(北山ラベス株式会社)

評価基準

ISO 10993-10 Biological Evaluation of Medical Devices-Part 10(2010)に準拠

●紅斑及び痂皮の形成

紅斑なし0

非常に軽度の紅斑(かろうじて識別できる)1

はっきりした紅斑2

中等度から高度紅斑3

高度紅斑(暗赤色)から紅斑の採点を妨げる痂皮の形成4

●浮腫の形成

浮腫なし0

非常に軽度の浮腫(かろうじて識別できる)1

軽度浮腫(はっきりした膨隆による明確な縁が識別できる)2

中等度浮腫(約1 mmの膨隆)3

高度浮腫(1 mm以上の膨隆と曝露範囲を超えた広がり)4

ウサギにおける 一次刺激反応のカテゴリー

反応のカテゴリー	P.I.I.
無刺激性	0～0.4
弱い刺激性	0.5～1.9
中等度の刺激性	2～4.9
強い刺激性	5～8

試験動物の体重(kg)

試験動物	開始時	終了時
①	2.84	2.85
②	3.21	3.20
③	3.29	3.43

評価結果

検体をウサギ3匹の無傷皮膚および有傷皮膚に対し24時間閉鎖適用し、除去後1時間において全例で「非常に軽度～はっきりした紅斑」が見られましたが、全ての例で48時間までに消失しました。

皮膚反応の採点結果

観察時間	試験動物①		試験動物②		試験動物③	
	無傷	有傷	無傷	有傷	無傷	有傷
1時間	1/0	1/0	1/0	2/0	1/0	1/0
24時間	1/0	1/0	0/0	0/0	1/0	1/0
48時間	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
72時間	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0

Summary

一次刺激性インデックス(P.I.I.)は「0.2」となり、ウサギを用いる皮膚一次刺激性試験において検体は「無刺激性」の範疇に入るものと評価されました。

お問合せ先



中越パルプ工業株式会社
CHUETSU PULP & PAPER CO., LTD.

開発本部開発部 CeNF 担当

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

TEL: 0766-26-2472

Mail: cpc-cenf@chuetsu-pulp.co.jp



<この用紙は当社の雷鳥マットコートZ104.7g/m2(菊Y<62.5>)を使用しております。>