

セルロースナノファイバーとは

What are cellulose nanofibers?

セルロースナノファイバー (CNF) は、木材から得られる木材繊維 (パルプ) を当社独自技術により、高度にナノ化 (微細化) した世界最先端のバイオマス素材です。

CNFは、その形状や特徴的な物性により、フィルター部材、高ガスバリア包装部材、エレクトロニクスデバイス、食品、医薬部外品、化粧品、ヘルスケアなど、様々な分野において利用が期待されています。

Cellulose nanofibers, CNF, are the world's cutting-edge biomass materials which are made from wood pulp fibers by our nanotechnologies of our own.

Because of their morphology and characteristic properties, CNF are expected to be used in many applications, such as filter, high gas-barrier packaging materials, electronics devices, foods, quasi-drugs, cosmetics and healthcare products, etc.

樹木とCNFの関係

Relationship between wood and CNF



樹木はセルロース分子の集合体であるCNFからなる木材繊維で構成されています。このCNFは超極細繊維で結晶化度が高く、人工的には得られない優れた特性を持っています。

Wood consists of wood fibers, which consist of CNF, bundles of cellulose molecules. CNF are ultra-fine fibers with high degree of crystallinity and have superb characteristics that cannot be achieved by synthetic fibers.

TEMPO酸化セルロースナノファイバーの特長

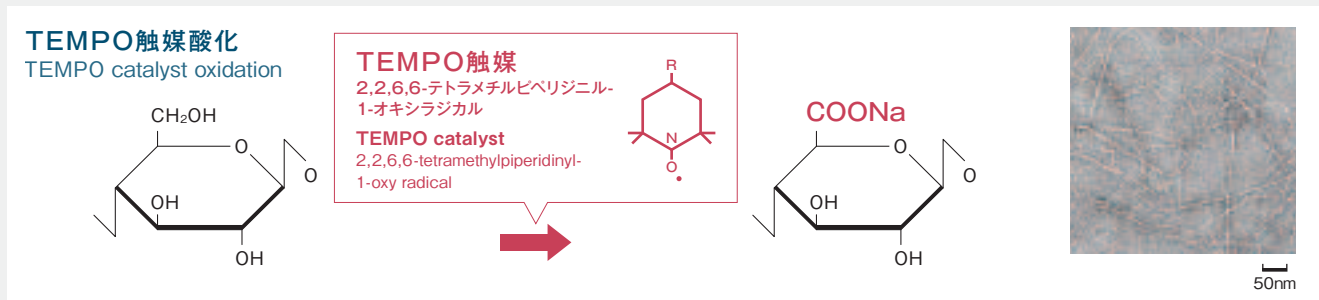
Characteristics of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers

木材繊維(パルプ)にTEMPO触媒を作用させ、セルロースの1級水酸基(6位)のみを選択的に酸化し、機械的に解繊したTEMPO酸化セルロースナノファイバー(CNF)は様々な特長を有しています。このTEMPO触媒酸化法によるCNFの製造技術は東京大学磯貝教授らにより見出されました。

TEMPO oxidized cellulose nanofibers, CNF, are produced through the selective oxidation of the C6 primary hydroxy group in cellulose to carboxylate group by TEMPO catalyst followed by successive mechanical treatments.

This type of CNF has many characteristics.

A research group led by Professor Isogai of The University of Tokyo discovered TEMPO oxidation process for CNF.



TEMPO酸化CNFの特長

Characteristics of TEMPO-oxidized CNF

- 均一な繊維幅(約3nm)で完全ナノ分散した超極細繊維です。
- CNFは可視光の波長(400~800nm)よりも繊維が細く均一に分散していることで、光の散乱が起こらず、無色透明に見えます。
- 軽くて強い繊維です。
 - 弾性率は高強度繊維で知られるアラミド繊維並みに高い(約138GPa)
 - 温度変化に伴う寸法変化がガラス繊維並みに小さい(2.7ppm/K)
 - 高結晶化度
- 強固な水素結合により形成された緻密なCNF膜は酸素バリア性が高くなります。
- 水中でCNFは3次元網目構造を形成するため特徴的なレオロジー挙動を示します。
- CNF are completely dispersed ultra-fine fibers with a uniform width of approximately 3 nm in water.
- CNF dispersion is colorless and transparent without any reflection and scattering of light because the fibers width of CNF is smaller than wavelengths of visible light and CNF are dispersed uniformly in water.
- Light and high-strength fibers
 - TEMPO oxidized CNF have high elastic moduli similar to an aramid fiber, which is known for its high strength (approx. 138 GPa).
 - Thermal expansion of TEMPO-oxidized CNF film is as low as that of a glass fiber (2.7 ppm/K).
 - High degree of crystallinity
- Due to strong hydrogen bonding, the dense CNF membrane shows a high degree of oxygen-barrier properties.
- CNF dispersed in water show characteristic rheological behavior in an effort to form a three-dimensional network.

TEMPO酸化CNFのサンプル一覧 List of samples of TEMPO-oxidized CNF

| サンプル名 Sample name | TC-01A | | TC-02X | |
|---|----------------------------|----------------------------|-----------------------------|--|
| 固形分 Solid content | 1% | 3% | 5% | ※固形分1%時の粘度 |
| pH | 5.5~8.5 | 5.5~8.5 | 5.5~8.5 | *Viscosity at 1% solids content |
| COOH基量(mmol/g) COOH content (mmol/g) | 1.3~1.6 | 1.3~1.6 | 1.3~1.6 | ※※データは代表値であり規格値ではありません |
| B型粘度(60rpm mPa·s)* Brookfield viscosity (60rpm mPa·s)* | 2000~6000 | 2000~6000 | 30以下 30 or less | **Data are representative values and are not specific. |
| 備考 Remarks | 長繊維タイプ Long fiber grade | 長繊維タイプ Long fiber grade | 短繊維タイプ Short fiber grade | |

カルボキシメチル化セルロースナノファイバーの特長

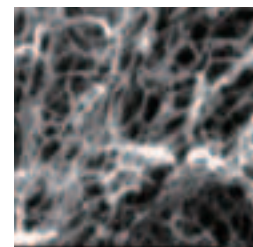
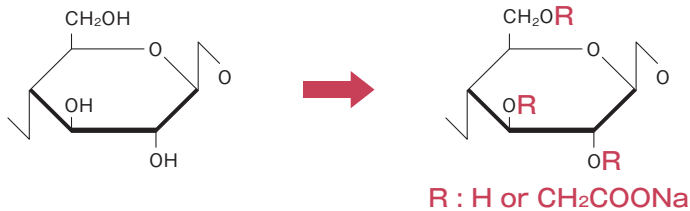
Characteristics of carboxymethylated cellulose nanofibers

セルロースの1級、2級水酸基(2, 3, 6位)を任意にカルボキシメチル化(CM化)し、機械的に解繊したCM化セルロースナノファイバー(CNF)は様々な特長を有しています。

Carboxymethylated cellulose nanofibers (CNF) have various characteristics. They can be produced by arbitrary carboxymethylation of the primary and secondary hydroxy group of cellulose (C2,C3,C6) and successive mechanical fibrillation.

カルボキシメチル化

Carboxymethylation



100nm

CM化CNFの特長

Characteristics of carboxymethylated CNF

- 数nm~数百nmのブロードな繊維幅をもつ繊維です。
- 食品で使用されるカルボキシメチルセルロース(CMC;食品添加物)と同じ化学構造を持つため食品での利用が可能です。
- 軽くて強い繊維です。
 - 弾性率は高強度繊維で知られるアラミド繊維並みに高い(約138GPa)
 - 温度変化に伴う寸法変化がガラス繊維並みに小さい(2.7ppm/K)
 - 高結晶化度
- 強固な水素結合により形成された緻密なCNF膜は酸素バリア性が高くなります。
- 水中でCNFは3次元網目構造を形成するため特徴的なレオロジー挙動を示します。
- Carboxymethylated CNF is microfibrillated cellulose with fiber widths of several to dozens of nanometers.
- Carboxymethylated CNF are available for use in food additives since they have the same chemical structure as that of carboxymethyl cellulose (CMC, a food additive).
- Light and high-strength fibers
 - Carboxymethylated CNF have high elastic moduli similar to an aramid fiber, which is known for its high strength (approx, 138GPa).
 - Thermal expansion of CNF film is as low as that of a glass fiber (2.7ppm/K).
 - High degree of crystallinity
- Due to strong hydrogen bonding, the dense CNF membrane shows a high degree of oxygen-barrier properties.
- CNF dispersed in water show characteristic rheological behavior in an effort to form a three-dimensional network.

CM化CNFのサンプル一覧 List of samples of carboxymethylated CNF

| サンプル名 Sample name | CS-01 | CS-01C | |
|---|------------------------|------------------------|--|
| 固形分 Solid content | 90%以上 90% and above | 90%以上 90% and above | ※固形分1%時の粘度 *Viscosity at 1% solids content |
| pH | 6.5~8.5 | 6.5~8.5 | |
| B型粘度(60rpm mPa·s) [*] Brookfield viscosity (60rpm mPa·s) [*] | 300~1000 | 300~1000 | ※※データは代表値であり 規格値ではありません |
| 備考 Remarks | 粉体タイプ Powder grade | 粉体タイプ Powder grade | **Data are representative values and are not specific. |

セルロースナノファイバー強化樹脂の開発

Development of cellulose nanofiber reinforced plastic

セルロースナノファイバーをポリプロピレンやポリエチレン、ナイロンなどの樹脂への混練することにより、樹脂を高強度化して、自動車・建材・家電などの分野での利用が期待されています。

Mixing cellulose nanofibers into plastic such as polypropylene, polyethylene and nylon strengthens the plastic. This is expected to have application for industries such as automobiles, building materials and home appliances.

CNF強化樹脂の特長

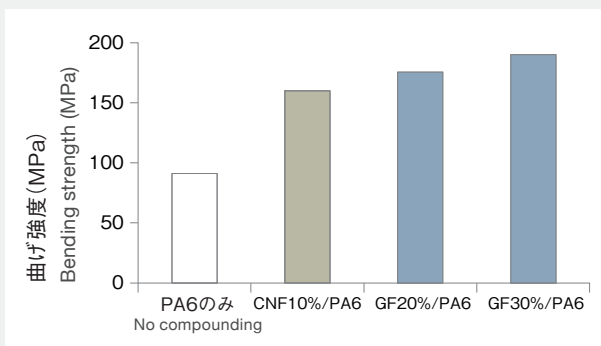
Characteristics of CNF reinforced plastic

- 樹脂との親和性を付与した疎水化パルプを解繊と同時に樹脂に熔融混練する京都プロセス (NEDOプロジェクトで開発) をベースとした製造法。
- CNF10%配合ナイロン樹脂はガラス繊維 (GF) 20%配合と同等強度。
- CNFはGFに比べ軽量 (低密度)、マテリアルリサイクルの面で優位。(GF: 2.6g/cm³, CNF: 1.5g/cm³)
- The method for manufacturing CNF-reinforced plastic is based on the Kyoto Process (developed in the NEDO Project) in which the hydrophobized pulp, provided with an affinity for plastic, is simultaneously defibrated and mixed into plastic.
- Strength of nylon with 10% CNF is comparable to the one with 20% glass fiber (GF).
- CNF is superior to GF in terms of lightness in weight (low density) and material recycling. (GF: 2.6g/cm³, CNF: 1.5g/cm³)

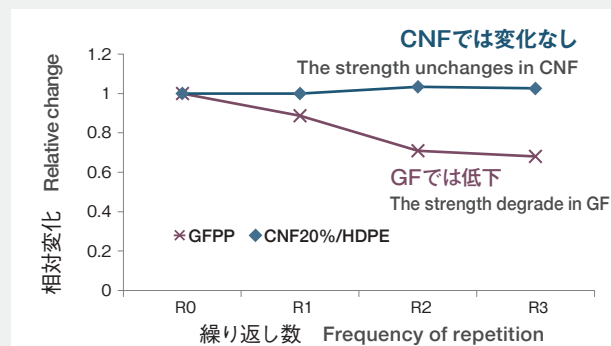


CNF強化樹脂の特性 (NEDOプロジェクト[※])

Properties of CNF reinforced plastic (NEDO Project^{*})



ナイロン樹脂の曲げ強度比較
Bending strength of nylon



繰り返し (成形→破断) 試験での引張強度
Tensile strength in a repetition (molding → breaking) test

[※]「非可食性植物由来化学製造プロセス技術開発 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」
http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100536.html

^{**}Development of Manufacturing Processes for Chemical Products Derived from Non-edible Plants / Development of the Technology for the Continuous Production Process of Ligno Cellulose Nanofibers and Their Applications for the Structural Members^{*} http://www.nedo.go.jp/news/press/AA5_100536.html (Japanese)

セルロースナノファイバーのレオロジー挙動

Rheological behavior of cellulose nanofibers

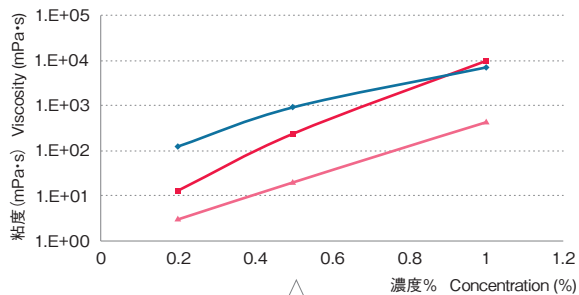
セルロースナノファイバー（CNF）は水中に分散すると3次元網目構造を形成し、特徴的なレオロジー挙動を示します。そのため、食品、化粧品、医薬部外品、農薬、土木・建材、製紙、飼料、その他工業用途などで利用される増粘剤などの機能性添加剤として利用することが可能です。

When dispersed underwater, cellulose nanofibers (CNF) form a three-dimensional network and show characteristic rheological behavior. For this reason, CNF can be used in foods, cosmetics, quasi-drugs, agricultural chemicals, civil engineering, building materials, papermaking, feed and functional additives such as thickeners for other industrial applications.

濃度とB型粘度の関係

Relationship between concentration and Brookfield viscosity

所定濃度のサンプルを調整し攪拌直後にB型粘度を測定(25°C、30rpm)
Brookfield viscosity is determined immediately after a sample of a specified concentration is prepared and stirred (25°, 30 rpm).



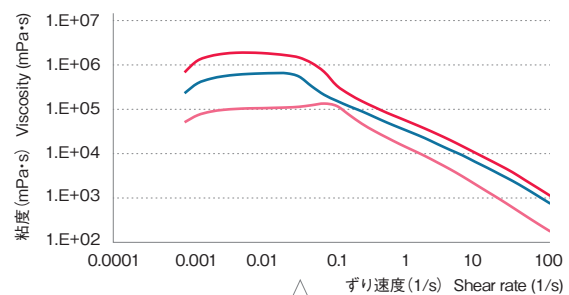
製造方法やファイバー形状を緻密に制御することで粘性コントロールが可能です。

Viscosity can be controlled by precisely controlling the manufacturing condition and fiber morphology.

ずり速度と粘度の関係

Relationship between shear rate and viscosity

ずり速度を変化させた時の粘度を測定(30°C、濃度1%)
Viscosity is measured with different share rate (30°, 1% concentration).



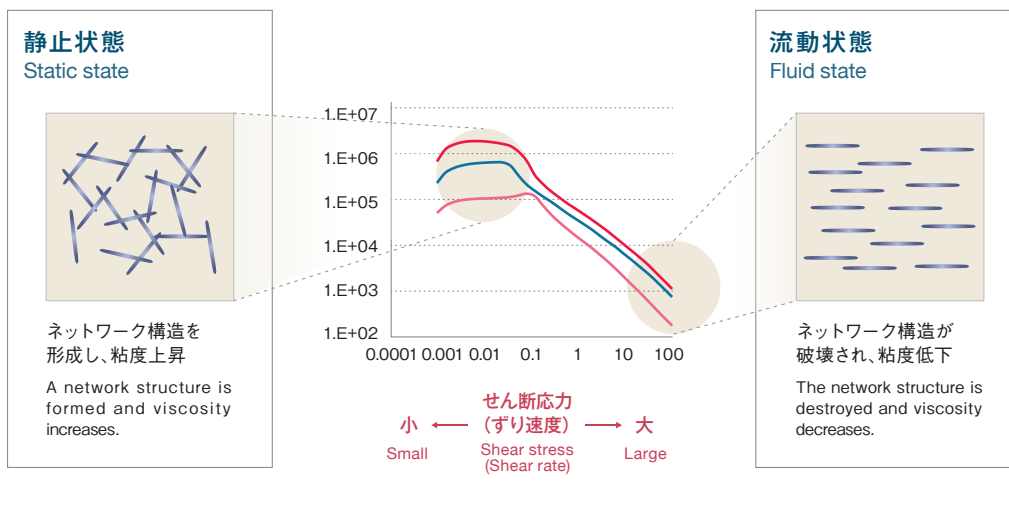
CNFはずり速度の低い状態で非常に高い粘性を発現します。

CNF show very high viscosity at a low shear rate.

チキソトロピー性とは Thixotropic nature

チキソトロピー性とは、せん断応力を受け続けると粘度が低下し液状になり、静止すると粘度が上昇して固体状になる性質です。

A substance with a thixotropic nature becomes less viscous when it is continually applied to shear stress. When the shear stress stops, the substance becomes more viscous.



- TEMPO酸化CNF(TC-01A)
TEMPO oxidized CNF(TC-01A)
- TEMPO酸化CNF(TC-02X)
TEMPO oxidized CNF(TC-02X)
- CM化CNF
carboxymethylated CNF

セルロースナノファイバーの懸濁安定性

Suspension stability of cellulose nanofibers

セルロースナノファイバー（CNF）は水中に分散すると3次元網目構造を形成し、懸濁粒子を安定分散させることが可能です。

そのため、食品、化粧品、医薬部外品、日用品、農薬、土木・建材、製紙、飼料、その他工業用途などで、様々な懸濁粒子（各種顔料、油滴など）を分散安定化させることができます。

When dispersed in water, cellulose nanofibers (CNF) can form a three-dimensional network and stably suspend the particles inside.

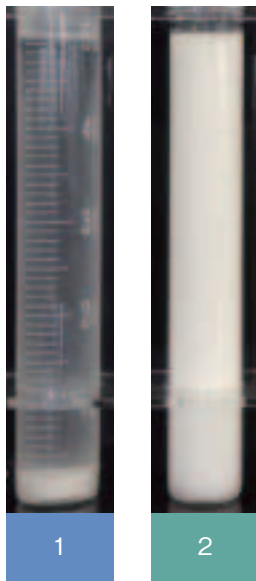
For this reason, CNF can stably suspend various kinds of particles (e.g., pigments, oil droplets) in foods, cosmetics, quasi-drugs, daily necessities, agricultural chemicals, civil engineering, building materials, papermaking, animal feed and other industrial applications.

懸濁安定性

Suspension stability

～炭酸カルシウムの分散～

Suspension of calcium carbonate



炭酸カルシウム: 2%
Calcium carbonate: 2%

添加剤: 0.3%
CNF: 0.3%

1 無添加
No additive

2 CM化CNF (CS-01)
Carboxymethylated cellulose nanofibers (CS-01)

攪拌条件: 1000rpm×1min
Stirring condition: 1,000 rpm x 1 minutes

写真: 7日後の状態
Photograph: State after seven days

乳化安定性

Emulsion stability

～油滴の分散～

Dispersion of oil droplets



水/油: 70/30
Water/oil: 70/30

添加剤: 0.5%
CNF: 0.5%

1 無添加
No additive

2 CM化CNF (CS-01)
Carboxymethylated cellulose nanofibers (CS-01)

攪拌条件: 3000rpm×3min
Stirring condition: 3,000 rpm x 3 minutes

写真: 7日後の状態
Photograph: State after seven days

TEMPO酸化セルロースナノファイバー表面のカルボキシ基を活用した高機能化

Sophistication using a carboxy group on surfaces of TEMPO-oxidized cellulose nanofibers

TEMPO酸化セルロースナノファイバー(CNF)はナノファイバー表面にカルボキシ基が高密度で規則的に配列しているため高機能化ができます。

TEMPO-oxidized cellulose nanofibers (CNF) can be highly functionalized because they have high dense carboxylate group density with regular arrangement on the surfaces of nanofibers.

金属ナノ粒子担持

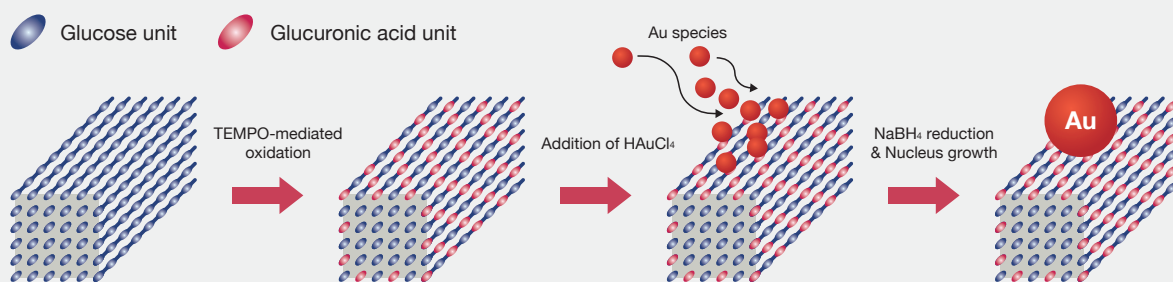
Supporting metal nanoparticles

- 大学のシーズ技術*を利用して、TEMPO酸化CNF表面のカルボキシ基に金属ナノ粒子を析出させることが可能です。
- 金、銀などの金属ナノ粒子は触媒作用を示すことが知られており、本技術で析出した金属ナノ粒子も触媒作用を示すことが報告されています。
- 本技術を用いることで、抗菌、消臭のような機能性を有した高機能CNFが製造できます。

※九州大学・北岡教授、大阪大学・古賀特任助教らが開発

- With the use of technological seeds from a university*, it is possible to precipitate metal nanoparticles supported by the carboxy group on the surfaces of TEMPO-oxidized CNF.
- Metal nanoparticles of gold, silver and other metals are known to show catalytic effects. It has been reported that the metal nanoparticles precipitated in this technology also have catalytic effects.
- Using this technology, sophisticated CNF with antibacterial, deodorizing and other properties can be manufactured.

(*Developed by Professor Kitaoka of Kyushu University, Mr. Koga, specially appointed assistant professor at Osaka University et al.)



用途例

- ・各種フィルター用脱臭剤
- ・抗菌性付与剤
- ・排ガス浄化材料
- ・化学反応触媒

Examples of use

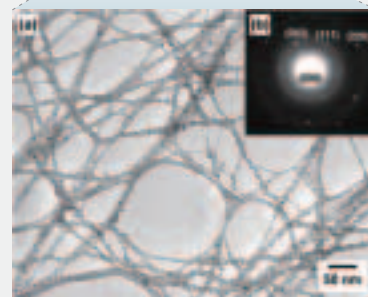
- Deodorants for filters
- Antibacterial products
- Exhaust gas purification materials
- Chemical catalysts

金属の種類

金 (Au)、銀 (Ag)、白金 (Pt)、鉄 (Fe)、亜鉛 (Zn)、銅 (Cu) 等

Types of metal

Gold (Au), silver (Ag), platinum (Pt), iron (Fe), zinc (Zn), copper (Cu), etc.



Koga et al., Chem. commun. (2010)